

ÜBER DAS 2-ISOPROPENYLANTHRACHINON UND SEINE POLYMERISATIONSPRODUKTE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Klaus Creutzburg

aus Berlin

1968

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER DAS 2-ISOPROPENYLANTHRACHINON UND SEINE POLYMERISATIONSPRODUKTE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Klaus Creutzburg

aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1967
Tag der Promotion :

22. Mai 1968

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, danke ich aufrichtig für den Themenvorschlag, die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes im Fritz-Haber-Institut und später im Institut für Organische Chemie und für die erforderlichen Mittel zur Durchführung der Arbeit. Durch sein ständiges Interesse, sowie viele wertvolle Ratschläge und Anregungen wurde die Arbeit wesentlich gefördert.



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Inhaltsverzeichnis

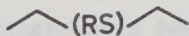
	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. AUFGABENSTELLUNG	5
3. ALLGEMEINER TEIL	6
3.1 Darstellung und Untersuchung von Kationenaustauschern	6
3.11 Darstellung von Diisopropenylbenzol	6
3.12 Versuche zur Darstellung von α -Methylstyrol-Diisopropenylbenzol-Copolymerisaten	7
3.13 Versuche zur Darstellung von α -Methylstyrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten	9
3.14 Darstellung von Kationenaustauschern	12
3.15 Austauschkapazität und Quellung der Kationenaustauscher	13
3.16 Untersuchung der oxydativen Abbaubeständigkeit der Kationenaustauscher	14
3.2 Darstellung der Monomeren für die Synthese von Redoxharzen	19
3.21 Synthese des 2-Isopropenylanthrachinons-9.10	19
3.22 Darstellung von Derivaten des 2-Isopropenylanthrachinons	22
3.3 Polymerisationsversuche mit den dargestellten Monomeren	22
3.31 Homopolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons und seiner Derivate	22
3.32 Unvernetzte Copolymerisate des 2-Isopropenylanthrachinons	24
3.33 Vernetzte Copolymerisate des 2-Isopropenylanthrachinons	25
3.34 Copolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons mit Styrol und Divinylbenzol	27
3.35 Schwammpolymerisate	34
3.36 Perlpolymerisate	35
3.37 Copolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons mit Methacrylsäure und Divinylbenzol	37
3.4 Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen auf der Basis von 2-Isopropenylanthrachinon	38
3.41 Synthese der Redoxharze	38
3.42 Austauschkapazität und Redoxkapazität	40

	Seite
3.43 Potentiometrische Titration	43
3.44 Reaktionsgeschwindigkeit	47
3.45 Abbauverhalten der Redoxharze	49
4. ZUSAMMENFASSUNG	55
5. EXPERIMENTELLER TEIL	58
6. LITERATUR	87

1. EINLEITUNG

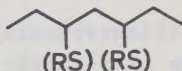
Gegenstand dieser Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen. Man versteht unter diesem Begriff unlösliche, begrenzt quellbare makromolekulare Verbindungen, die reversible Redoxsysteme kovalent gebunden enthalten und mit einer sie umgebenden Phase Elektronen und Protonen oxydativ oder reduktiv austauschen können. Die erste bewußte Synthese eines Redoxharzes erfolgte 1944 durch R.GRIESSBACH und H.LAUTH (1), die mehrwertige Phenole mit Formaldehyd kondensierten und diese Kondensationsprodukte zur Entfernung von Sauerstoff aus Wasser verwendeten. Die systematische Erforschung der Redoxharze begann jedoch erst fünf Jahre später (2).

Es können grundsätzlich zwei Typen von Redoxharzen unterschieden werden: Harze, in denen das Redoxsystem entweder Glied (Typ I) oder Substituent (Typ II) einer Polymerenkette ist (2).



Typ I

(RS): Redoxsystem



Typ II

Harze vom Typ I lassen sich u.a. darstellen durch

- A. Polykondensation;
- B. Polyaddition.

Redoxpolymere vom Typ II sind z.B. erhältlich durch

- A. Polymerisation bzw. Copolymerisation entsprechender Redoxgruppen enthaltender Vinylverbindungen;
- B. Umsetzung einer Redoxkomponente mit einem reaktionsfähigen Hochpolymeren;
- C. Synthese des Redoxsystems am Polymeren.

In der Literatur sind bisher eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten für Redoxharze beschrieben. Die nachstehende Übersicht zeigt eine Auswahl von Synthesen von Harzen, die als Redoxkomponente das Chinon/Hydrochinon-System enthalten. Die angegebene Literatur ist typisch, aber nicht vollständig.

Typ I

A. Polykondensation

1. Polykondensation von mehrwertigen Phenolen mit Phenol und Formaldehyd (1, 3, 4);
2. Polykondensation von Bis-(chlormethyl)-hydrochinon-dimethyläther mit Hydrochinondimethyläther (5);
3. Polykondensation von [Anthrachinonyl-(2)]-methylenmalonsäurediäthylester mit mehrwertigen Alkoholen (6);
4. Polykondensation von Halogenchinonen mit Diaminen (7);

B. Polyaddition

5. Umsetzung von Chinonen mit Bis-diazoniumverbindungen(8);
6. Polyaddition von aliphatischen und aromatischen Diaminen an Benzochinon (9).

Typ II

A. Polymerisation

1. Polymerisation von Vinylhydrochinon und dessen Derivaten (10,11,12,13);
2. Polymerisation von 2,3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon-2,3-epoxid (14);
3. Polymerisation von 1- und 2-Vinylanthrachinon (15);

B. Umsetzung einer Redoxkomponente mit einem Polymeren

4. Umsetzung von diazotiertem Polyaminostyrol mit Hydrochinon (16), Benzochinon und Naphthochinon (17);

5. Umsetzung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat mit Aminoanthrachinon (18);
6. Umsetzung von chlormethyliertem, gel- und schwammförmigem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Hydrochinon und Chinonen (19);
7. Umsetzung von Polyäthylenamin mit 2,5-Dihydroxydihydrozimtsäurelacton (20);
8. Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Gentisin-aldehyd (21) und Anthrachinon-2-aldehyd (22);
9. Veresterung von Polyacrylsäure mit 2-Hydroxymethylanthrachinon (23);
10. Verätherung von Polyvinylalkohol mit 2-Hydroxymethylanthrachinon (23).

C. Synthese des

Redoxsystems am Polymeren

11. Synthese eines poly-(2-isopropenylanthrachinon)-haltigen Harzes aus Poly-[2-(2'-carboxybenzoyl)]- α -methylstyrol (24);
12. Synthese eines poly-(3,4-dihydroxystyrol)-haltigen Harzes aus Poly-p-aminostyrol (25).

Für den experimentellen Einsatz von Redoxharzen als Oxydations- oder Reduktionsmittel in wäßrigem Medium müssen die folgenden Bedingungen möglichst vollständig erfüllt sein:

1. Reversibilität des Redoxsystems
2. Völlige Unlöslichkeit der reduzierten wie der oxydierten Form
3. Hohe Redoxkapazität
4. Ausreichende mechanische Beständigkeit
5. Ausreichende chemische Beständigkeit
6. Ausreichende Quellbarkeit und damit verbundene Reaktionsgeschwindigkeit.

Die von H.G.CASSIDY (10) dargestellten Poly-(vinylhydrochinon)-Redoxharze erwiesen sich als zu wenig beständig. Sie werden schon im mittleren pH-Bereich durch mittelstarke Oxydationsmittel irreversibel oxydiert. In der Folgezeit standen daher Synthesen von Redoxharzen im Mittelpunkt des Interesses, deren Redoxsysteme eine größere Beständigkeit gegenüber irreversibler Oxydation aufwiesen. So versuchten G.MANECKE und CH.BAHR (4) durch Polykondensation von Naphtho- und Anthrachinonderivaten chemisch resistenter Redoxharze zu erhalten. Ferner wurden Versuche unternommen, bessere Harze durch Polykondensation kernmethylierter Benzochinonderivate (26) zu gewinnen. Auf dem Gebiet der Polymerisationsharze wurden von G.MANECKE und G.BOURWIEG (13) sowie K.A.KUN und H.G.CASSIDY (27) kernmethylierte Vinylhydrochinon-Harze synthetisiert und untersucht. Schließlich gelang es G.MANECKE und W.STORCK (15), aus 2-Vinylnanthrachinon Redoxharze herzustellen, deren Redoxkomponente im gesamten pH-Bereich sowohl in der oxydierten wie auch in der reduzierten Form beständig ist.

Jedoch auch bei den Poly-(2-vinylnanthrachinon)-Redoxharzen erfolgt ein Abbau, der vermutlich durch Wasserstoffperoxid bewirkt wird, das nachgewiesenermaßen bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die reduzierte Form der Harze entsteht. Es wird angenommen, daß dieser Abbau hauptsächlich an den tertiären Wasserstoffatomen der Polymerisat-Hauptkette angreift, d.h. nach einem gleichen oder ähnlichen Mechanismus verläuft wie der oxydative Abbau von Styrol-Kationenaustauschern (28). Diese obige Annahme muß insofern gerechtfertigt erscheinen, als gefunden wurde, daß sich sulfonierte Poly-(2-vinylnanthrachinon)-Redoxharze (15) wie Kationenaustauscher verhalten, die durch Anthrachinon-Gruppierungen "inert verdünnt" sind. Im übrigen weisen die Vinylnanthrachinonharze in Bezug auf die Polymerisat-Hauptkette den gleichen Aufbau auf wie die Styrol-Kationenaustauscher.

2. A U F G A B E N S T E L L U N G

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen ergab sich die Aufgabe, Anthrachinon-Redoxharze auf Polymerisationsbasis zu synthetisieren, die eine gegenüber den Poly-(vinyl-anthrachinon)-Harzen oxydationsbeständigere Polymerisations-Hauptkette aufweisen. Da von der Annahme ausgegangen wurde, daß der oxydative Angriff an den tertiären Wasserstoffatomen der Polyvinylkette erfolgt, bestand das Ziel der Arbeit hauptsächlich darin, Anthrachinon-Redoxharze herzustellen, die keine bzw. möglichst wenige tertiäre Wasserstoffatome in der Kette enthalten. Die Stabilisierung schien am ehesten dadurch zu erreichen sein, indem man als Ausgangsverbindungen statt der Vinylmonomeren Isopropenylmonomere verwendet, so daß die Polymeren an Stelle tertiärer Wasserstoffatome Methylgruppen enthalten.

Um zu prüfen, ob dieser Weg prinzipiell erfolgversprechend ist, sollte an Kationenaustauschern von Styrol-Sulfonsäure-Typ zunächst untersucht werden, ob durch Ersatz der tertiären Wasserstoffatome der Polymerenkette durch Methylgruppen überhaupt eine Verbesserung der oxydativen Abbaubeständigkeit zu erreichen ist. Zu diesem Zweck war die Darstellung von Sulfonsäure-Austauschern erforderlich, bei denen möglichst sämtliche Styrol- und Divinylbenzol-Einheiten durch α -Methylstyrol- und Diisopropenylbenzol-Monomerenbausteine ersetzt sind. Harze dieser Art sollten sodann mit üblichen vernetzten Styrol-Kationenaustauschern in Bezug auf ihre Oxydationsbeständigkeit vergleichend untersucht werden.

Für die Synthese der neuen Redoxharze war das 2-Isopropenylanthrachinon-9.10 (29) zu synthetisieren. Aus diesem Monomeren sollte sodann durch Copolymerisation und Sulfonierung nach dem von G.MANECKE und W.STORCK (15) beschriebenen Verfahren Redoxharze hergestellt werden, die keine oder möglichst wenige tertiäre Wasserstoffatome in der Polymerenkette enthalten.

Neben der Charakterisierung der herzustellenden Redoxharze durch Bestimmung ihrer Redox- und Austauschkapazitäten, der Redoxpotentiale und der Reaktionsgeschwindigkeiten sollten diese Harze insbesondere auf ihre Beständigkeit gegenüber oxydativem Abbau untersucht werden.

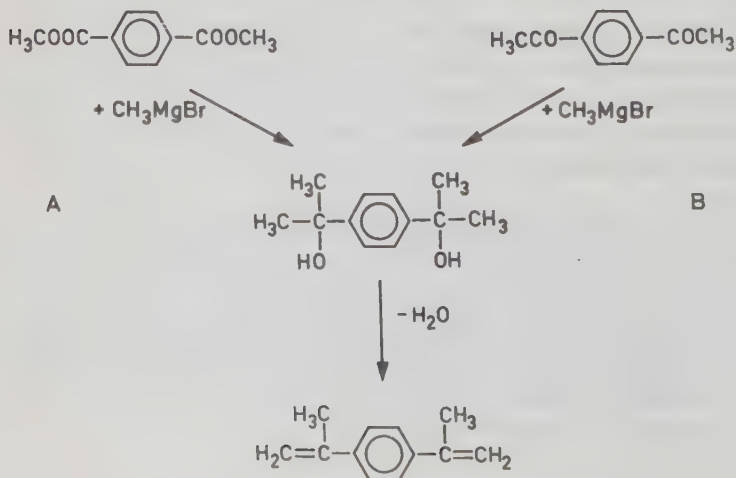
3. ALLGEMEINER TEIL

3.1 Darstellung und Untersuchung von Kationenaustauschern

Die Austauscher sollten auf dem üblichen Wege durch Sulfonierung eines vernetzten Copolymerisats hergestellt werden.

3.11 Darstellung von Diisopropenylbenzol

Das zur Synthese von α -Methylstyrol-Diisopropenylbenzol-Copolymerisaten benötigte Diisopropenylbenzol (DIB) wurde nach zwei Methoden hergestellt: 1. nach dem Verfahren von M.T. BOGERT und C.E. HARRIS (30) durch Umsetzung von Terephthalsäuredimethylester mit Methylmagnesiumbromid und 2. durch GRIGNARDierung von p-Diacetylbenzol (31), wobei man in beiden Fällen 1,4-Bis-(α -hydroxyisopropyl)benzol erhielt, das durch Dehydratisierung in das Diolefin über-



führt wurde. Hierbei zeigte es sich, daß nach dem zweiten Verfahren eine höhere Gesamtausbeute erzielt wird.

3.12 Versuche zur Darstellung von α -Methylstyrol-DIB-Copolymerisaten

α -Methylstyrol wird bekanntlich durch radikalische Initiatoren nur in geringem Maße zur Bildung hochmolekularer Polymerisate angeregt(32), mit ionischen Initiatoren - insbesondere kationischen - verläuft dagegen die Polymerisation bei tiefen Temperaturen außerordentlich schnell und praktisch vollständig und ergibt hochmolekulare, gegebenenfalls teilweise kristalline Homopolymerisate (33, 34, 35). Die schlechte radikalische Homopolymerisierbarkeit des α -Methylstyrols beruht nachgewiesenermaßen auf einer, gegenüber anderen Monomeren vergleichsweise niedrigen Grenztemperatur (ceiling temperature), die für α -Methylstyrol nur 61°C beträgt(35). Das Copolymerisationsverhalten des α -Methylstyrols hingegen hängt in entscheidendem Maße von der Art des jeweils verwendeten Comonomeren ab und wird hauptsächlich durch die Copolymerisations-Parameter (r-Werte) (37) bestimmt.

Es wurde versucht, Gemische aus 90 Mol-% α -Methylstyrol und 10 Mol-% DIB in Substanz bei Temperaturen von 10 bis 40°C radikalisch zu copolymerisieren. Als Initiatoren wurden Azobisisobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid (Bz_2O_2)/Triäthylamin, Peressigsäure/ Fe(II) , Cumolhydroperoxid/ Fe(II) und Methyläthylketonhydroperoxid/ Co(II) verwendet. In allen Fällen fand praktisch keine Copolymerisation statt. Die Ansätze waren nicht geliert, mit Methanol konnten lediglich Spuren an Polymerisat nachgewiesen werden.

Die Versuche wurden unter Verwendung ionischer Initiatoren fortgeführt. Um durch kationische Polymerisation von α -Methylstyrol zu hochmolekularen Produkten zu gelangen, ist es erforderlich, möglichst tiefe Polymerisationstem-

peraturen einzuhalten. Im allgemeinen ist der erzielbare Polymerisationsgradum so höher, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist (33,34). Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß Gemische aus 90 Mol-% α -Methylstyrol und 10 Mol-% DIB bis auf etwa -30°C abgekühlt werden können, bevor der Vernetzer auszukristallisieren beginnt. Auch durch Zusatz verschiedener Lösungsmittel konnte diese Temperatur nicht wesentlich unterschritten werden.

Als kationische Initiatoren wurden BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SnCl_4 und konz. H_2SO_4 (33,34,35) eingesetzt. Monomergemische der obigen Zusammensetzung wurden sowohl in Substanz als auch in konzentrierten Lösungen mit diesen Initiatoren bei -20 bzw. -30°C copolymerisiert. Die Polymerisationen in Substanz ergaben uneinheitliche Copolymerisate, da im Augenblick der Initiatorzugabe die Polymerisationen sofort einsetzten, so daß keine homogenen Monomeren-Initiator-Gemische herstellbar waren. Durch Polymerisation in konzentrierten Lösungen und Anwendung bestimmter Techniken der Initiatorzugabe konnten schließlich hinreichend einheitliche Copolymerisate erhalten werden. Sämtliche Rohpolymeren waren weich und klebrig. Nach Extraktion unumgesetzter Monomerer und niedermolekularer Produkte mit Benzol wurden folgende Ausbeuten erzielt:

Tab.1:Kationische Copolymerisation von α -Methylstyrol/DIB

Initiator	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Dauer [h]	Copolymerisat- ausbeute [Gew.-%] *
BF_3	-20	40	23
BF_3 -Ätherat	-30	45	37
SnCl_4	-30	45	29
H_2SO_4	-30	45	33

* Berechnet aus der Gewichts Differenz vor und nach Extraktion

Die nunmehr harten, spröden, durchscheinenden Copolymerisate waren in organischen Lösungsmitteln unlöslich und in geringem Maße quellbar, waren also offensichtlich vernetzt. Zwecks Herstellung von Sulfonsäureaustauschern wurden die Harze der Chlorsulfonierung unterworfen. In allen Fällen trat hierbei selbst unter schonenden Reaktionsbedingungen Auflösung der Harzkörner (0,2 bis 0,5 mm $\varnothing$) ein. Es wurden lediglich teilweise wasserlösliche Schmierer isoliert, die für eine Weiterverarbeitung sich nicht eigneten.

Die Verwendung anionischer Polymerisationsinitiatoren für die Darstellung von α -Methylstyrol/DIB-Copolymerisaten erbrachte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg. Im einzelnen wurden Butyllithium, Phenyllithium, Methylmagnesiumbromid und Phenylmagnesiumbromid angewendet. Die Polymerisationen wurden in Substanz unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss durchgeführt. Die Ansätze gelieten nicht; mit Methanol konnten in einer Ausbeute von rund 25 % polymere Produkte ausgefällt werden, die in organischen Lösungsmitteln löslich waren.

Da die Herstellung von Kationenaustauschern, die keine tertiären Wasserstoffatome in der Polymerenkette enthalten, nicht gelang, wurde das Interesse auf die Darstellung von Austauschern gerichtet, bei denen ein möglichst großer Teil der Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt ist.

3.13 Versuche zur Darstellung von α -Methylstyrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten

A.DAVANKOV und Mitarb. (38) beschrieben die Herstellung von Copolymerisaten aus α -Methylstyrol und Divinylbenzol (DVB) durch radikalisch initiierte Perlpolymerisation in 4 proz. Polyvinylalkohol-Lösung bei Temperaturen von 90 bis 100°C, wobei sie Copolymerisatausbeuten von 62 bis 100% erzielten. Aus diesen, mit 2 bis 20 % DVB vernetzten

Copolymerisaten konnten die Autoren nach den üblichen Verfahren Austauschharze herstellen (39).

Auf Grund dieser Literaturangaben wurde die radikalische Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DVB näher untersucht. Für diese Untersuchungen wurde die Polymerisation in Substanz gewählt, um Copolymerisate mit möglichst einheitlicher Struktur darstellen zu können. Insbesondere schien es wichtig, die Polymerisationen unter absolut sauerstoff-freien Bedingungen durchzuführen und die Monomergemische mit möglichst wenig Fremd- und Hilfsstoffen in Berührung zu bringen bzw. zu vermischen, um jegliche Nebenreaktionen von vornherein auszuschalten.

Zur Darstellung der α -Methylstyrol-DVB-Copolymerisate wurde das Gemisch der frisch destillierten Monomeren zusammen mit dem Initiator in Bombenröhrchen gefüllt, der Sauerstoff durch Spülen mit Reinstickstoff sorgfältig entfernt und die Röhrchen evakuiert und abgeschmolzen. Die Ansätze wurden im Thermostaten oder Trockenschrank polymerisiert. Die resultierenden weichen, klebrigen Copolymerisate wurden nach Zerkleinerung mit Benzol extrahiert und die Ausbeuten bestimmt. Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Tab.2:Radikalische Copolymerisation von α -Methylstyrol/DVB

α -Methylstyrol [mMol]	DVB [mMol]	[Mol-%]	ABN [Gew.-%]	Temp. [°C]	Dauer [h]	Ausbeute [Gew.-%]
18,4	1,6	8	1,0	60	102	-
18,4	1,6	8	2,0	60	102	-
18,4	1,6	8	3,0	60	102	-
18,4	1,6	8	1,0	90	102	26,5
18,4	1,6	8	2,0	90	102	28,1
18,4	1,6	8	3,0	90	102	31,6
18,4	1,6	8	1,0	120	102	29,0
18,4	1,6	8	2,0	120	102	33,3
18,4	1,6	8	3,0	120	102	35,7
17,6	2,4	12	2,0	90	100	35,2
17,6	2,4	12	3,0	90	100	41,9
17,6	2,4	12	5,0	90	100	43,8
17,6	2,4	12	2,0	120	100	39,4
17,6	2,4	12	3,0	120	100	43,5
17,6	2,4	12	5,0	120	100	44,3

Ein Vergleich der hier gefundenen mit den in der Literatur berichteten Polymerisatausbeuten läßt erkennen, daß bei der radikalischen Polymerisation in Substanz das α -Methylstyrol offensichtlich wesentlich schlechter mit DVB copolymerisiert als bei der Perlpolymerisation. Eine befriedigende Erklärung für dieses Phänomen kann nicht beigebracht werden. Es wird jedoch angenommen, daß dieses unterschiedliche Verhalten auf gewisse, bei der Perlpolymerisation auftretende Nebenreaktionen zurückzuführen ist, die einen polymerisationsfördernden Einfluß ausüben. So ist z.B. bekannt (40), daß Sauerstoff in sehr kleinen Konzentrationen als Polymerisationsinitiator und -beschleuniger zu wirken vermag. Bei der laboratoriumsmäßigen Durchführung der Perlpolymerisation in einer offenen Rückflußapparatur, wie sie offensichtlich von A.DAVANKOV (38) benutzt wurde, lassen sich nun aber geringe Sauerstoffmengen nicht mit Sicherheit ausschließen. Es könnte somit sein, daß Sauerstoffspuren bei der Perlpolymerisation als Polymerisationsbeschleuniger wirken und die Copolymerisation des α -Methylstyrols mit DVB günstig beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit einer Nebenreaktion bei Perlpolymerisationen besteht in der Pfropfung des Dispergators auf das entstehende Perlpolymerisat (41), insbesondere bei Verwendung höherer Konzentrationen an Dispergiermittel. Möglicherweise werden durch den Einbau des makromolekularen Hilfsstoffes die Copolymerisationseigenschaften des Systems in günstiger Weise verändert.

Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß die bessere Temperaturkonstanz, die bei Perlpolymerisationen im allgemeinen gegenüber Polymerisationen in Substanz erzielt wird, im vorliegenden Falle der alleinige Grund für die beobachteten Unterschiede in den Polymerisatausbeuten sein sollte, zumal die in der Tab. 2 aufgeführten Ansatzmengen so klein gehalten wurden, daß größere Temperaturschwankungen infolge zu raschen Polymerisationsverlaufs praktisch nicht auftreten dürften.

Die in Tab. 2 aufgeführten Copolymerisate eigneten sich nicht zur Darstellung von Kationenaustauschern. Unter der Annahme, daß das DVB vollständig einpolymerisiert ist und nur unumgesetztes α -Methylstyrol extrahiert wurde, errechnet sich der Vernetzungsgrad der Copolymerisate zu 25 bis 29 Mol-%. Er beträgt damit etwa das Drei- bis Vierfache der für Kationenaustauscher sonst üblichen Vernetzung von 6 bis 8 %. Obwohl die Sulfonierung derart stark vernetzter Copolymerisate grundsätzlich keine präparativen Schwierigkeiten bietet, wären sulfonierte Produkte dieser Art für die in Aussicht genommenen Untersuchungen nicht brauchbar, da sie infolge des hohen Vernetzungsgrades zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen würden.

Versuche zur ionischen Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DVB ergaben gleichfalls keine brauchbaren Resultate. Es wurden praktisch gleichartige Ergebnisse wie bei den Versuchen zur ionischen Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DIB erhalten.

3.14 Darstellung von Kationenaustauschern

Durch Vorversuche konnte festgestellt werden, daß durch einen verhältnismäßig kleinen Zusatz von Styrol zu α -Methylstyrol-DVB- und α -Methylstyrol-DIB-Monomerengemischen die radikalische Copolymerisation wesentlich günstiger verläuft und höhere Ausbeuten an Copolymerisat erhalten werden können.

Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Copolymerisate wurden durch Polymerisation in Substanz in Gegenwart von Bz_2O_2 bei 80°C und einer Polymerisationsdauer von 140 Stunden hergestellt. In Hinblick auf die späteren Untersuchungen wurden drei Styrol-DVB-Copolymerisate mit abgestufter Vernetzung dargestellt. Die Produkte wurden in üblicher Weise grob zerkleinert, mit Benzol extrahiert und die Ausbeuten bestimmt.

Tab. 3: Zusammensetzung der vernetzten Styrol- α -Methylstyrol-Copolymerisate

Harz Nr.	Molverhältnis Styrol / Methylstyrol	DVB Mol-%	DIB Mol-%
K1	100 : 0	6	-
K2	100 : 0	8	-
K3	100 : 0	10	-
K4	75 : 25	8	-
K5	50 : 50	8	-
K6	25 : 75	8	-
K7	100 : 0	-	8
K8	75 : 25	-	8

Die extrahierten Copolymerisate wurden weiter zerkleinert, auf eine Korngröße von 0,1 bis 0,5 mm ausgesiebt und nach Vorquellen in Dichloräthan bei Raumtemperatur chlorsulfoniert (42). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die chlorsulfonierten Harze in Wasser bei 60°C verseift, danach auf 0,2 bis 0,5 mm ausgesiebt, mit halbkonz. Salzsäure von Schwermetallen befreit (43) und neutral gewaschen. Die Kationenaustauscher wurden sodann durch mehrmalige Überführung in die K^+ - und H^+ -Form konditioniert, bevor sie den folgenden Messungen unterworfen wurden.

3.15 Austauschkapazität und Quellung der Kationenaustauscher

Ein Maß für die Anzahl der in Ionenaustauschern vorhandenen austauschfähigen Gruppen ist die sog. Austauschkapazität, die üblicherweise in Milliäquivalenten je Gramm trocknes Harz angegeben wird. Sie wurde an den Harzen K1 bis K8 durch Neutralsalzsäure (44) mittels 2n KCl bestimmt.

Als weitere charakteristische Größe für Ionenaustauscher ist die Quellung zu nennen. Sie ist der bestimmende Faktor für die Reaktionsgeschwindigkeit von Austauschern, und sie ist gleichzeitig auch ein Maß für den Vernetzungs-

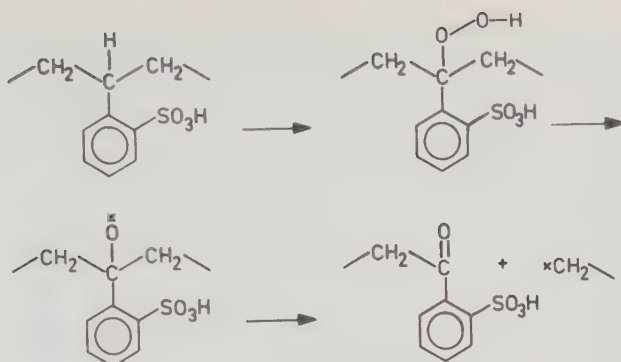
grad der Harze. Als Maß für die Quellung wird hier die pro Gramm trocknes Harz aufgenommene Wassermenge angegeben. Die Quellungsmessungen wurden nach der Zentrifugemethode von K.W.PEPPER und Mitarbeiter (45) durchgeführt. Die Austauschkapazitäten und Quellungswerte der sulfonierten Harze K1 bis K8 sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 4: Austauschkapazitäten und Quellungswerte der Styrol- α -Methylstyrol-Kationenaustauscher

Harz Nr.	Austauschkapazität [mÄq/g]	Quellung [g H ₂ O/g]
K1	5,18	1,634
K2	5,03	1,007
K3	5,02	0,779
K4	5,06	1,371
K5	4,91	0,959
K6	5,11	0,942
K7	5,06	1,820
K8	5,05	2,043

3.16 Untersuchung der oxydativen Abbaubeständigkeit der Kationenaustauscher

Es ist bekannt, daß mit DVB vernetzte Styrol-Kationenaustauscher in wäßrigem Medium durch Oxydationsmittel, wie Sauerstoff und Hydroperoxid, abgebaut werden (46). Es wird allgemein angenommen, daß dieser Abbau an den tertiären Wasserstoffatomen der Polymerisat-Hauptkette angreift und nach dem auf Seite 15 angegebenen Reaktionsschema verläuft (28). Der Abbau verursacht eine Sprengung von C-C-Bindungen und somit eine sukzessive Zerstörung der dreidimensional vernetzten Polymerisatmatrix. Als Folge des Abbaus ist daher die Abgabe von organischem Material an das umgebende Medium, sowie eine Zunahme der Quellung der Ionenaustauscher zu beobachten.



Der oxydative Abbau wird durch Spuren von Schwermetallsalzen, wie Fe^{++} oder Cu^{++} usw., begünstigt (46), die die Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Hydroperoxid katalytisch beschleunigen (47).



Die Abbaubeständigkeit der dargestellten Ionenaustauscher wurde bestimmt, indem Proben der Harze K1 bis K8 längere

Tab.5: Austauschkapazitäten der Harze nach 10,7 Tagen Oxydation

Harz Nr.	Kapazität mÄq/g
K1	5,15
K2	5,01
K3	5,03
K4	5,00
K5	4,90
K6	5,05
K7	4,98
K8	4,96

Zeit mit einem Überschuß an 3 proz. Hydroperoxid bei $40 - 0,1^\circ\text{C}$ in Gegenwart von 0,1 % Fe^{++} , bezogen auf Harztrockengewicht, behandelt wurden. Während des Abbaubversuches wurden in Zeitabständen die Quellungen der Harze bestimmt. Nach Beendigung des Versuches wurde außerdem die Kapazität der oxydierten Ionenaustauscher nochmals vermessen (vgl. Tab. 5).

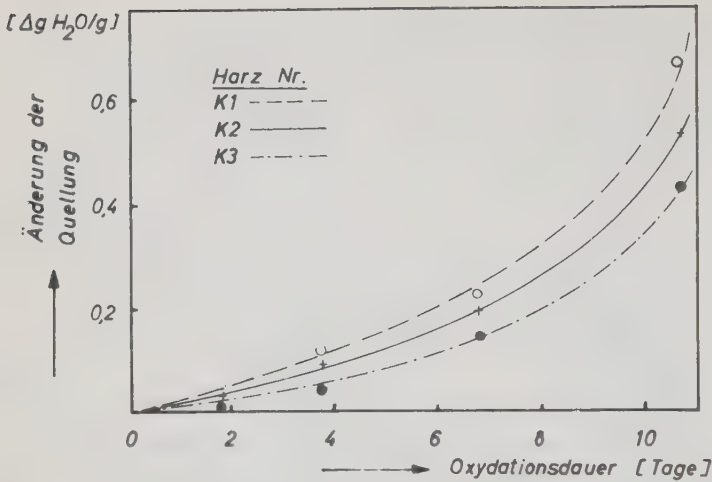


Abb. 1: Oxydationsbedingte Quellungszunahme der Kationenaustauscher K1, K2 und K3

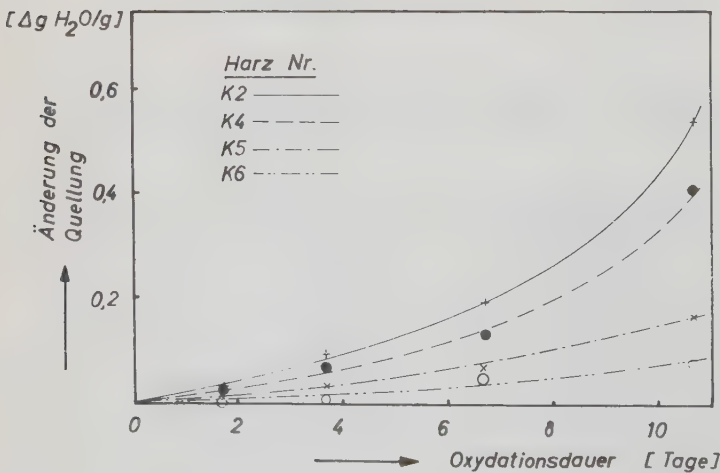


Abb. 2: Oxydationsbedingte Quellungszunahme der Kationenaustauscher K4, K5 und K6 im Vergleich zu K2

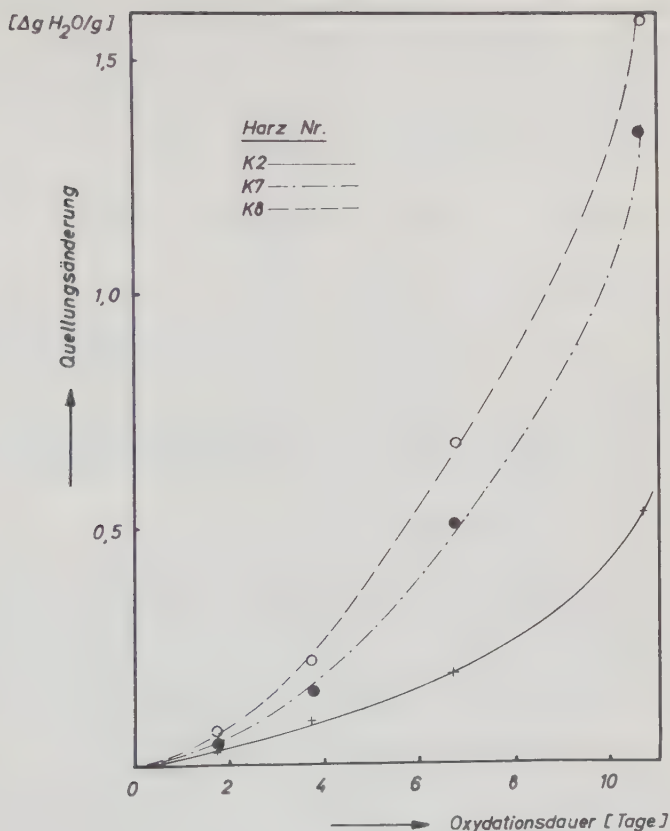


Abb. 3: Oxydationsbedingte Quellungs Zunahme der Kationenaustauscher K7 und K8 im Vergleich zu K2

In den Abb. 1, 2 und 3 sind die durch den Abbau hervorgerufenen Quellungsänderungen der Kationenaustauscher aufgezeigt. Der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen sind nicht die Quellungsabsolutwerte, sondern die beobachteten Quellungs Zunahmen in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer aufgetragen. Wie ersichtlich, tritt bei sämtlichen Harzen als Folge der H_2O_2 -Behandlung eine Zu-

nahme der Quellung ein. Demgegenüber zeigt der Vergleich der Austauschkapazitäten vor und nach der Oxydation (vgl. Tab 4 und 5), daß die Kapazitäten der Harze praktisch nicht verändert werden, d.h. daß die Abspaltung von Sulfonsäuregruppen nach der Gleichung (48):



nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß bei vernetzten Styrol-Kationenaustauschern die oxydationsbedingte Quellungszunahme um sogeringer ist, je stärker die Harze vernetzt sind. Die Ursache hierfür liegt in der Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels in das Harz als Folge der stärkeren Vernetzung.

Der Vergleich der Quellungszunahmen der Harze K2, K4, K5 und K6 läßt eindeutig erkennen, daß die Austauscher um so resistenter gegen oxydativen Abbau sind, je mehr tertiäre Wasserstoffatome in der Polymeren-Hauptkette durch Methylgruppen ersetzt sind. So weist z.B. das Harz K5, bei dem 50 Mol-% der tertiären Wasserstoffatome methylsubstituiert sind, gegenüber dem Standardharz K2 eine um 70 % geringere Quellungszunahme auf. Bei dem Harz K6 ist sie sogar um 83 % geringer. Da alle Harze unter gleichen Bedingungen und insbesondere mit gleichem Vernetzergehalt hergestellt wurden, muß die beobachtete Verminderung der Quellungszunahmen und dementsprechend die bessere Abbaubeständigkeit der Harze K5 und K6 gegenüber Harz K2 auf dem Gehalt an Methylgruppen im Polymerisat-Grundgerüst beruhen. Im übrigen geht aus Abb. 1 hervor, daß bei Änderung des Vernetzergehaltes um ± 25 % die Quellungszunahme sich nur um etwa ± 20 % ändert: Das Harz K3 weist gegenüber dem Harz K2 eine Verminderung der Quellungszunahme von lediglich 20 % auf. Dieser Wert liegt damit weit unterhalb der für die Harze K5 und K6 erhaltenen Werte.

Auffallend ist die wesentlich schlechtere Oxydationsbeständigkeit der Harze K7 und K8, die mit DIB vernetzt sind. Diese beiden Harze besitzen eine höhere Anfangsquellung (vgl. Tab. 4) und sie werden stärker abgebaut als die übrigen Austauscher mit gleichen Nominal-Vernetzergehalt. Offensichtlich copolymerisiert Styrol schlechter mit DIB als mit DVB, so daß die Harze K7 und K8 eine geringere tatsächliche Vernetzung aufweisen als ihrem Nominal-Vernetzergehalt im Monomeren-Ausgangsgemisch entspricht. Diese beiden Harze sind daher mit den anderen, mit DVB vernetzten Austauschern nicht vergleichbar.

3.2 Darstellung der Monomeren für die Synthese von Redoxharzen

Nachdem sichergestellt war, daß die Polymerisat-Hauptkette von stark sauren Styrol-Austauschharzen durch Substitution der tertiären Wasserstoffatome durch Methylgruppen gegen oxydativen Abbau stabilisiert werden kann, wurde nunmehr die Synthese und Untersuchung von Redoxharzen auf der Basis von 2-Isopropenylanthrachinon in Angriff genommen.

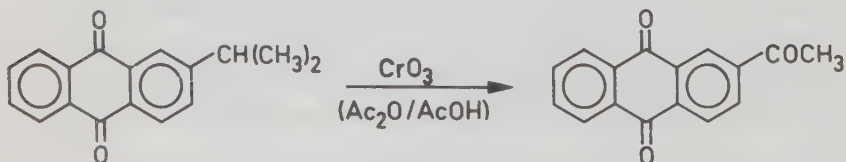
3.21 Synthese des 2-Isopropenylanthrachinons-9.10

Von den vielen theoretisch denkbaren Darstellungsmöglichkeiten für diese Verbindung schien der Weg, ausgehend vom 2-Isopropylanthrachinon, durch Substitution des tertiären Wasserstoffatoms der Isopropylseitenkette und anschließende α, β -Eliminierung am erfolgversprechendsten.

Die Seitenkettenchlorierung von Isopropylanthrachinon mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von ABN oder Bz_2O_2 (49) führte nicht zum Erfolg. Trotz Variation der Versuchsbedingungen konnte kein α -Chlorisopropylanthrachinon isoliert werden.

Versuche zur acetylierenden Oxydation von 2-Isopropylanthrachinon zum α -Acetoxy-derivat schlugen gleichfalls

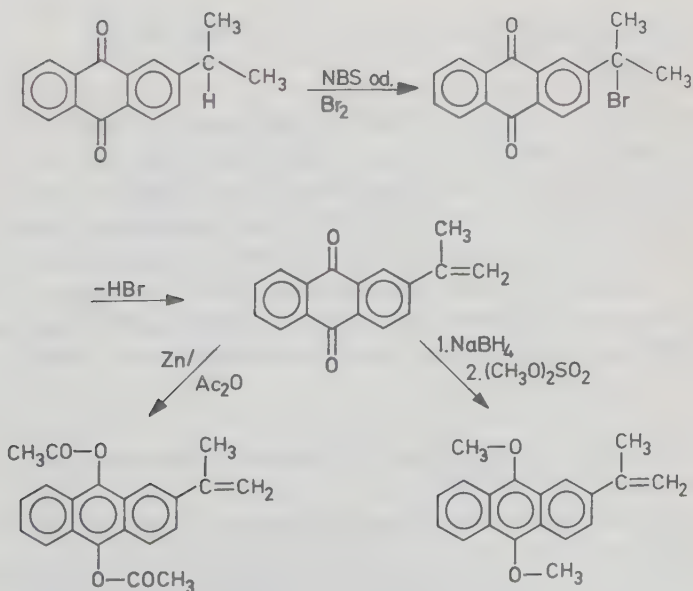
fehl. Durch Umsetzung mit Blei-(IV)-acetat (50) konnten keine definierten Verbindungen erhalten werden. Die acetylierende Oxydation mit Chrom-(VI)-oxid in Acetanhydrid/Eisessig ergab überraschenderweise 2-Acetylanthrachinon in 60 proz. Ausbeute. Das Produkt wurde durch Vergleich der IR-Spektren und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe (51) identifiziert. Die Oxydation bleibt also nicht auf der Stufe des α -Acetoxyisopropyl-Derivates stehen - obwohl angenommen werden kann, daß dieses Produkt intermediär entsteht -, sondern geht weiter bis zum Acetylderivat, das unter den angewendeten Reaktionsbedingungen oxydationsbeständig ist. Diese Umsetzung bietet eventuell eine einfachere und bequemere Darstellungsweise für 2-Acetylanthrachinon, das bisher nur durch Acetylierung von Anthracen, Trennung der isomeren Acetylanthracene und Oxydation zum Anthrachinon in verhältnismäßig niedriger Ausbeute erhalten werden konnte (51).



Die Darstellung des 2-Isopropenylanthrachinons gelang schließlich durch Bromierung der Seitenkette des 2-Isopropylanthrachinons und nachfolgende HBr-Abspaltung. Es konnte festgestellt werden, daß 2-Isopropylanthrachinon sich mit N-Bromimiden und N-Bromamiden (52) in glatter Reaktion zu 2-(α -Bromisopropyl)-anthrachinon umsetzen läßt. Ferner konnte Isopropylanthrachinon auch direkt mit Brom in Gegenwart von Bz_2O_2 zum α -Bromisopropyl-Derivat umgesetzt werden. Diese direkte Bromierung verlief nur dann in der gewünschten Weise, wenn dafür Sorge getragen wurde, daß der Überschuß an unumgesetztem Brom im Reaktionsgemisch möglichst klein und die Umsetzungstemperatur

möglichst niedrig gehalten wurde. Unter drastischeren Bedingungen (hohe Brom- und Peroxidkonzentration, höhere Umsetzungstemperatur) erhielt man dagegen ein Gemisch von Bromverbindungen, das sich nicht trennen ließ und das für die anschließende Dehydrobromierung nicht geeignet war. Aus dem α -Bromisopropyl-anthrachinon ließ sich unter milden Bedingungen mittels Stickstoffbasen Bromwasserstoff abspalten und das 2-Isopropenylanthrachinon in etwa 65 proz. Ausbeute gewinnen (vgl. untenstehendes Formelschema).

2-Isopropenylanthrachinon ist außerdem von G.MANECKE und J.KLAWITTER (53) durch Dehydrierung der Isopropylverbindung am Pd-Asbest-Kontakt hergestellt worden. Das Dehydrierungsprodukt enthält allerdings auch bei günstigster Reaktionsdurchführung noch unumgesetzte Ausgangsverbindung. Zur Reindarstellung des ungesättigten Anthrachinons ist das Dehydrierungsverfahren schlecht geeignet.



Nach Fertigstellung und Veröffentlichung der hier beschriebenen Synthesen des 2-Isopropenylanthrachinons und des 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxy-anthracens berichteten A.ETIENNE et al. (54) gleichfalls über die Darstellung dieser Verbindungen. Die Angaben von ETIENNE bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens der beiden Verbindungen stimmen mit den Befunden dieser Arbeit überein.

3.22 Darstellung von Derivaten des 2-Isopropenylanthrachinons

Im Hinblick auf die späteren Untersuchungen über das Polymerisationsverhalten des 2-Isopropenylanthrachinons wurde aus diesem Monomeren durch reduktive Acetylierung (55) das 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxy-anthracen und durch Reduktion mit Borhydrid und Methylierung mit Dimethylsulfat in einem Eintopfverfahren das 2-Isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen dargestellt (vgl. Formelschema Seite 21).

3.3 Polymerisationsversuche mit den dargestellten Monomeren

Untersuchungen über die Inhibitorwirkung von Chinonen(56) haben gezeigt, daß nur Zusätze von Benzochinon und Naphthochinon auf die radikalische Polymerisation von Styrol verzögernd wirken, wohingegen Anthrachinon keine inhibierende Wirkung aufzeigt. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen steht die Tatsache, daß 2-Vinylnanthrachinon außerordentlich polymerisationsfreudig ist und in Copolymerisaten mit Styrol und DVB bevorzugt einpolymerisiert wird (15).

3.31 Homopolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons und seiner Derivate

Im Gegensatz dazu wurde gefunden, daß das 2-Isopropenylanthrachinon (IPA) sowie auch dessen Derivate schlechter polymerisierbar sind. Versuche zur radikalischen Homo-

polymerisation von IPA in Benzol und in Toluol in Gegenwart von 1 bis 5 Gew.-% Bz_2O_2 bzw. ABN bei Temperaturen von 70 bis 100°C ergaben 5 bis 20 % Polymerisat. Die Reaktionsdauer betrug hierbei 170 Stunden. Bei der Polymerisation in n-Butanol bei Temperaturen von 100°C und Polymerisationszeiten von 150 bis 225 Stunden ergaben Umsätze von bis zu maximal 30 %. Mit Bz_2O_2 betrug der Umsatz etwa 16 %, mit ABN als Initiator lag er mit 29 % etwas höher. Thermische Polymerisationsversuche mit IPA in der Schmelze bei Temperaturen von 140 bis 200°C und einer Dauer von 170 Stunden erbrachten Ausbeuten von 15 bis 25 %, wobei der größte Umsatz bei etwa 160°C erzielt wurde.

Die Schmelzpunkte der durch Polymerisation in Lösung erhaltenen Produkte lagen zwischen 255 und 270°C, die der Schmelzpolymerisate bei 230 bis 235°C. Sämtliche Homopolymerisate waren in siedendem Methanol beträchtlich löslich, was auf einen niedrigen Polymerisationsgrad schließen läßt.

Radikalische Polymerisationsversuche mit 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxy-anthracen und 2-Isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen führten zu ähnlichen Resultaten. Die höchsten Umsätze wurden durch Polymerisation in der Schmelze erhalten. Sie betrugen für das Diacetat bei 220°C und einer Polymerisationsdauer von 90 Stunden 27 %, und für den Dimethyläther bei 160°C und 100 Stunden 38 %.

An Hand von Kalottenmodellen konnte festgestellt werden, daß für das Poly-(isopropenylanthrachinon) und die Poly-(isopropenylanthracene) die gleichen sterischen Verhältnisse gelten wie für das Poly- α -methylstyrol. Die doppelte Substitution eines Kohlenstoffatoms der Polyäthylenkette durch einen Methyl- und einen aromatischen Rest bedingt eine relativ große sterische Hinderung.

Kationische Polymerisationsversuche mit den neuen Monomeren verliefen gleichfalls nicht befriedigend. Wegen der

geringen Löslichkeit der Substanzen bei den angewendeten tiefen Temperaturen konnten lediglich stark verdünnte Lösungen zur Polymerisation eingesetzt werden. Als Initiatoren wurden Bortrifluorid-Ätherat und Zinn-(IV)-chlorid, als Lösungsmittel Äthylbromid und Chloroform sowie Nitromethan verwendet. Die Polymerisationstemperaturen lagen bei -30 bis -80°C . In Äthylbromid bei -80°C wurden mit Bortrifluorid-Ätherat maximal 10 % polymeres IPA erhalten. Mit dem Dimethyläther wurde unter den gleichen Bedingungen ein Umsatz von 13 % erzielt. Das Diacetat polymerisierte praktisch nicht.

Es wurde weiterhin versucht, Isopropenyl-dimethoxy-anthracen anionisch mit Lithiumbutyl, Lithiumphenyl, Methyl- bzw. Phenylmagnesiumbromid zu polymerisieren. Am wirksamsten erwies sich Lithiumphenyl. In Tetrahydrofuran-Lösung bei 20°C und einer Dauer von 42 Stunden wurde eine Ausbeute von etwa 35% erzielt. Mit IPA und dem Diacetat wurden wegen der Anwesenheit umsetzungsfähiger Carbonylgruppen keine anionischen Polymerisationsversuche durchgeführt.

3.32 Unvernetzte Copolymerisate des 2-Isopropenylanthrachinons

Da es sich gezeigt hatte, daß das Diacetat und der Dimethyläther gegenüber dem IPA keine Vorteile in Bezug auf die Polymerisierbarkeit aufweisen, wurden die folgenden Copolymerisationsversuche ausschließlich mit dem Anthrachinon durchgeführt, wobei in erster Linie die Copolymerisation mit vinylaromatischen Monomeren und mit Methacrylsäure näher untersucht wurde.

IPA wurde mit Styrol in Gegenwart von Bz_2O_2 90 Stunden bei 100°C copolymerisiert. Man erhielt ein benzollösliches Copolymerisat, das durch Umfällen aus Benzol:Methanol gereinigt wurde, wobei ein Teil des IPA extrahiert wurde. Im IR-Spektrum des gereinigten gelblichen Copolymerisats trat deutlich die Carbonylbande bei 1681 cm^{-1} auf. Die

Copolymerisation in Toluol und n-Butanol verlief in ähnlicher Weise. Auch mit Methacrylsäure konnten durch radikalische Copolymerisation bei 100°C Copolymerisate hergestellt werden.

Versuche zur Copolymerisation von IPA mit α -Methylstyrol verliefen dagegen negativ. Bei radikalischer Initiierung (ABN, Bz_2O_2 ; 60 bis 80°C, 100 Stunden) trat keine Polymerisation ein. Durch ionische Copolymerisation von IPA mit α -Methylstyrol in Gegenwart von Bortrifluorid oder Borfluorid-Ätherat bei -30 und -60°C erhielt man niedermolekulare Poly-(α -methylstyrole). IPA wurde nicht einpolymerisiert, wie aus den IR-Spektren der erhaltenen Produkte hervorging.

Bei diesen wie auch bei den nachstehend beschriebenen ionischen Copolymerisationsversuchen erwies es sich als nachteilig, daß das IPA bei Temperaturen $> 0^\circ C$ in organischen Lösungsmitteln und Monomeren nur in geringer Menge löslich ist. Erst ab etwa $+50^\circ C$ ist die Löslichkeit des IPA groß genug, um Monomerengemische mit einem ansprechenden Gehalt an Anthrachinon herstellen zu können. Derartig hohe Temperaturen sind jedoch für die ionische Polymerisation unzumutbar, da sie die Bildung niederpolymerer Produkte begünstigen. Die Herstellung von Copolymerisaten mit hinreichend hohem Gehalt an IPA erscheint daher durch ionische Polymerisation bei tiefen Temperaturen nicht möglich.

3.33 Vernetzte Copolymerisate des 2-Isopropenyl-anthrachinons

Da das Ziel der Arbeit darin bestand, Redoxharze herzustellen, in denen die tertiären Wasserstoffatome der Polymeren-Hauptkette durch Methylgruppen ersetzt sind, wurde zunächst die Copolymerisation des IPA mit DIB und mit α -Methylstyrol und DIB untersucht.

Aus Monomerengemischen von IPA und DIB wurden keine vernetzten Polymeren erhalten. Die Copolymerisation wurde in

Lösung und in Substanz durch radikalische und kationische Initiierung versucht. Bei den Lösungspolymerisationen trat keine Gelierung ein. Die durch Polymerisation in Substanz in Gegenwart von ABN und Bz_2O_2 bei 100 und 120°C erhaltenen Produkte waren zwar fest, lösten sich jedoch vollständig in Benzol.

Polymerisationsversuche mit IPA, α -Methylstyrol und DIB führten zum gleichen Ergebnis. Der Ersatz des DIB durch DVB erbrachte hierbei keine Verbesserung. Daraufhin wurde versucht, IPA mit Styrol und DIB zu copolymerisieren. Bei radikalischer Initiierung erhielt man feste Produkte, die jedoch benzollöslich waren. Die Copolymerisate waren also nicht vernetzt.

Dagegen gelang es, IPA mit DVB bei 130°C radikalisch zu copolymerisieren. Man erhielt ein festes, in Lösungsmitteln unlösliches, unschmelzbares Polymerisat. In gleicher Weise konnten aus IPA, Styrol und DVB, sowie auch aus IPA, Methacrylsäure und DVB Copolymerisate hergestellt werden. Aus diesen Produkten war ein Teil des IPA durch Benzol extrahierbar. Die Copolymerisation von IPA, Styrol und DVB verlief schlechter, wenn ein Teil des Styrols durch α -Methylstyrol ersetzt wurde. So war z.B. ein Ansatz von 16 Mol-% IPA, 8 % DVB, 30 % Methylstyrol und 46 % Styrol nach 100 stündiger Polymerisation bei 120°C noch nicht geliert.

Die in 3.32 und 3.33 erhaltenen Copolymerisations-Ergebnisse sind nachstehend zusammengefaßt.

Tab. 6: Copolymerisationsverhalten des 2-Isopropenyl-anthrachinons

Comonomere des IPA	Copolymerisierbarkeit
α -Methylstyrol	-
DIB	-
α -Methylstyrol + DIB	-
α -Methylstyrol + DVB	-
Styrol + DIB	-
Styrol	+
Styrol + DVB	+
Styrol + α -Methylstyrol + DVB	-
Methacrylsäure	+
Methacrylsäure + DVB	+

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Darstellung von IPA-Copolymerisaten, die keine tertiären Wasserstoffatome in der Polymeren-Hauptkette enthalten, durch Copolymerisation mit geeigneten Monomeren nicht gelingt. Es sind lediglich Harze darstellbar, in denen ein Teil der Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt ist. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung von Copolymerisaten aus IPA, Styrol und DVB, daneben auch aus IPA, Methacrylsäure und DVB, näher untersucht.

3.34 Copolymerisation von 2-Isopropenylanthrachinon mit Styrol und DVB

Bei den obigen Copolymerisationsversuchen wurde beobachtet, daß das IPA bei der Copolymerisation mit Styrol und DVB nicht vollständig einpolymerisiert, sondern daß in Abhängigkeit vom angewendeten Comonomerenverhältnis und von den übrigen Reaktionsbedingungen ein mehr oder weniger großer Teil des Redoxmonomeren unumgesetzt bleibt. Zur Festlegung der günstigsten Reaktionsbedingungen, bei denen ein möglichst großer Anteil des IPA im System IPA-Styrol-DVB einpolymerisiert, wurden quantitative Untersuchungen durchgeführt.

Die Parameter, die auf das Copolymerisationsverhalten des IPA einen Einfluß haben, sind im wesentlichen die Initiatorkonzentration, die Reaktionstemperatur, die DVB- und die IPA-Konzentration im Monomeren-Ausgangsgemisch. Es wurden Polymerisationsreihenversuche unternommen, bei denen je einer dieser Parameter unter Konstanthaltung der übrigen Variablen systematisch verändert und die Ausbeute an vernetztem Copolymerisat nach Extraktion bestimmt wurde. Die Reaktionszeit wurde bei allen Versuchen konstant gehalten und hinreichend groß gewählt, um deren Einfluß auf die Copolymerisation auszuschalten. Die Polymerisationen wurden in Substanz durchgeführt. Auf die Verwendung von Lösungsmitteln konnte verzichtet werden, da das IPA in Monomeren, wie Styrol und DVB, bei Temperaturen oberhalb 50°C sehr gut löslich ist.

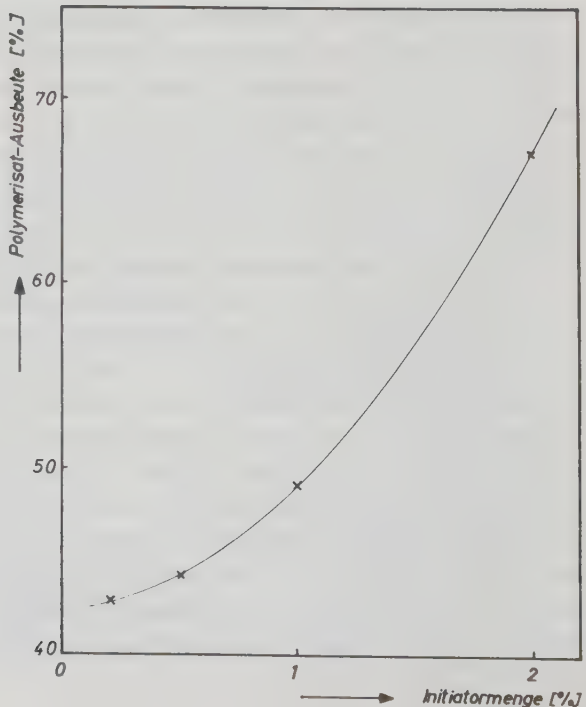
3.341 Abhängigkeit der Copolymerisation von der Initiatorkonzentration

Bei der Herstellung linearer Polymerisate ist es im allgemeinen zweckmäßig, die Initiatorkonzentration niedrig zu halten, um zu Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht zu gelangen. Durch Erhöhung der Initiatormenge wird gewöhnlich die Polymerisatausbeute vergrößert und die Reaktionszeit verkürzt, gleichzeitig aber das mittlere Molekulargewicht erniedrigt. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen kam es in erster Linie darauf an, möglichst hohe Polymerisatausbeuten zu erzielen. Die Erniedrigung des mittleren Molekulargewichts konnte dabei vernachlässigt werden, da durch die Vernetzung praktisch ein einziges großes Molekül entsteht. Zu hohe Initiatorkonzentrationen können jedoch einen Einfluß auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Polymerisats haben,

Abb. 4:

Abhängigkeit der IPA-Styrol-DVB-Copolymerisation von der Initiatorkonzentration;

33 Mol-% IPA
60 Mol-% Styrol
7 Mol-% DVB,
90°C, 113 Stunden



die für die weitere Verarbeitbarkeit und Handhabung der polymeren Produkte eine entscheidende Rolle spielen.

In der Abb. 4 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt. Es zeigt sich daß durch Erhöhung der Initiatormenge eine Erhöhung der Ausbeute an vernetztem Copolymerisat zu erreichen ist. Eine Steigerung der Katalysator-Konzentration über 2 % hinaus erwies sich als ungünstig, da in diesem Falle während des Aufschmelzens und Mischens der Ansätze vorzeitig Polymerisation eintrat und die Polymerisate uneinheitlich wurden.

Außer Bz_2O_2 wurden auch andere Initiatoren ausprobiert. Diese ergaben jedoch nicht so hohe Ausbeuten wie Bz_2O_2 (vgl. Tab. 7).

Tab. 7: Einfluß verschiedener Initiatoren auf die IPA-Styrol-DVB-Copolymerisation; Reaktionsbedingungen siehe Abb. 4

Initiator	Menge %	Polymerisatausbeute %
Bz_2O_2	2	67
ABN	1	41,1
ABN	2	62,7
Lauroylperoxid	2	64,3
Cumolhydroperoxid	2	65,8
tert.-Butylhydroperoxid	2	60,5
Methyläthylketonhydroperoxid	2	64,2

3.342 Temperaturabhängigkeit der Copolymerisation

Temperaturerhöhung wirkt im allgemeinen polymerisationsfördernd, was jedoch nicht besagt, daß eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur unbedingt auch eine Ausbeutesteigerung zur Folge haben muß. In dem hier untersuchten Fall der Copolymerisation von IPA, Styrol und DVB lag die untere Temperaturgrenze für Monomerenansätze mit etwa 30 Mol-% IPA bei rund $80^{\circ}C$. Bei dieser Temperatur war noch

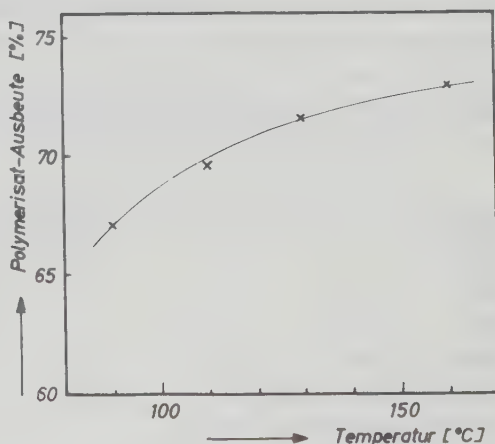
eine einwandfreie Monomeren-Durchmischung gewährleistet.

In Abb. 5 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe graphisch dargestellt. Die Polymerisat-Ausbeute kann demnach durch Erhöhung der Reaktionstemperatur verbessert werden. Es wurde beobachtet, daß die Copolymerisate um 80 dunkler gefärbt waren, je höher die Polymerisationstemperatur lag. Die Anwendung höherer Temperaturen als 130 bis 140°C erscheint aus diesem Grunde unzweckmäßig, da befürchtet werden muß, daß bei höheren Reaktionstemperaturen das Polymerisat sich zu zersetzen beginnt und damit in unerwünschter und unkontrollierbarer Weise verändert wird.

Abb. 5:

Temperatureinfluß
auf die IPA-Styrol-
DVB-Copolymerisa-
tion;

33 Mol-% IPA
60 Mol-% Styrol
7 Mol-% DVB
2 % Bz_2O_2 ,
113 Stunden



3.343 Abhängigkeit der Copolymerisation vom Anteil an 2-Isopropenylanthrachinon

Schon bei den orientierenden Versuchen zur Copolymerisation konnte festgestellt werden, daß die Polymerisation um so langsamer abläuft und die Polymerisat-Ausbeute um so niedriger ist, je höher der Anteil an IPA im Monomerenmisch ist. Es war nun interessant, dieses Verhalten quantitativ zu untersuchen, um bei der späteren Darstellung von Redoxharzen die günstigsten Bedingungen wählen zu

können, unter denen ein möglichst großer Anteil des Redoxmonomeren einpolymerisiert wird.

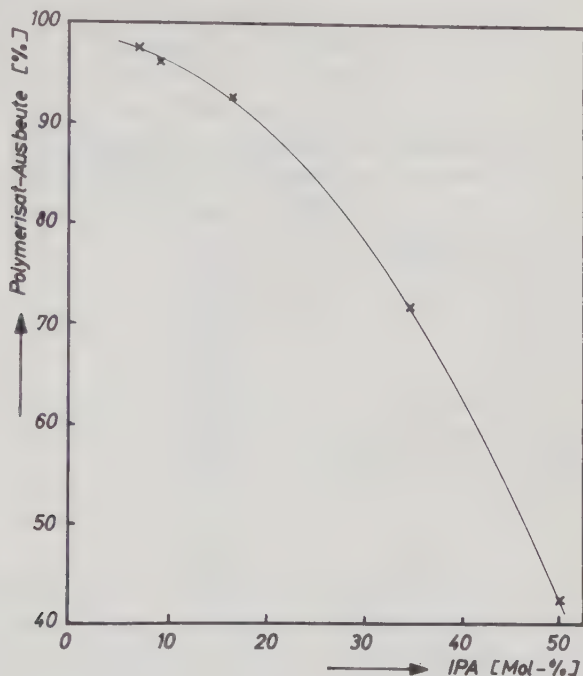


Abb.6: Abhängigkeit der IPA-Styrol-DVB-Copolymerisation vom IPA-Anteil;

7 Mol-% DVB, 2 % Bz_2O_2 , 90°C , 113 Stunden

Der Abb. 6 kann entnommen werden, daß die Ausbeute an Copolymerisat sehr stark vom Monomerenanteil an IPA im Ausgangsgemisch abhängt. Monomerengemische mit etwa 50 Mol-% IPA-Anteil werden nur zu etwa 42 % in Copolymerisat umgewandelt, wohingegen Gemische mit 7 Mol-% IPA praktisch vollständig polymerisieren. Daß dieses Verhalten auf eine Inhibitorwirkung des IPA zurückzuführen ist, ist unwahrscheinlich. Das monomere IPA mit einem Redox-Normalpotential von +135 mV (bei 20°C , in 1:1 Eisessig

Wasser) besitzt eine zu geringe Elektronenaffinität, um eine Inhibitorwirkung ausüben zu können. Im übrigen steht es zum 2-Vinylnanthrachinon in enger struktureller Beziehung, von dem es sich lediglich durch eine Methylgruppe in der Seitenkette unterscheidet. 2-Vinylnanthrachinon ist aber als ausgesprochen polymerisationsfreudig bekannt (15). Eher scheinen sterische Gründe für das schlechte Copolymerisationsverhalten verantwortlich zu sein, die durch die Anwesenheit einer Methylgruppe in α -Stellung der Vinylgruppe bedingt sind.

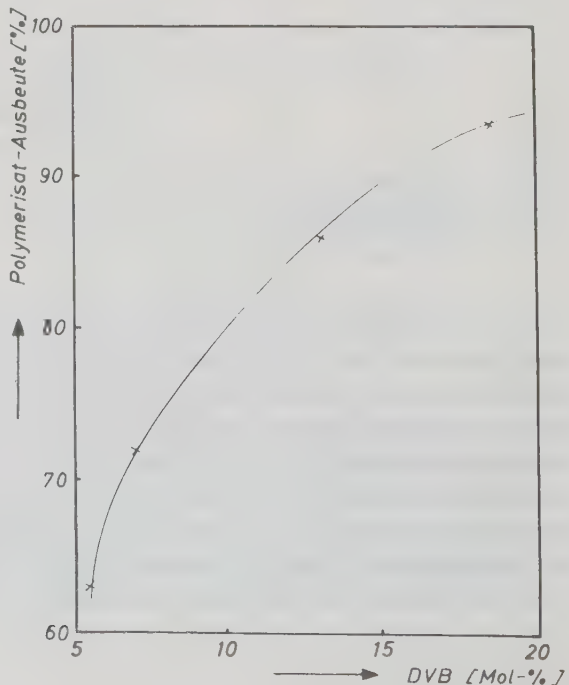
3.344 Abhängigkeit der Copolymerisation vom Vernetzergehalt

Aus Abb. 7 geht hervor, daß die Polymerisat-Ausbeute in hohem Maße vom Vernetzergehalt abhängig ist. Erst ab einer relativ hohen DVB-Konzentration von etwa 15 Mol-%

Abb. 7:

Abhängigkeit der
IPA-Styrol-DVB-
Copolymerisation
vom Vernetzer-
gehalt;

33,3 Mol-% IPA,
2 % Bz_2O_2
90°C, 113 Stunden



läßt sich ein Umsatz von über 90 % erzielen. Die hier gezeigte Kurve gilt für einen Copolymerisationsansatz mit 33 Mol-% IPA. Der Einfluß der Vernetzerkonzentration auf die Ausbeute erwies sich als um so ausgeprägter, je mehr IPA im Monomergemisch enthalten ist, wie aus Tab.8 hervorgeht.

Tab. 8: Abhängigkeit der IPA-Styrol-DVB-Copolymerisation von der DVB- und IPA-Konzentration;
90°C, 113 Std., 2 % Bz₂O₂

IPA Mol-%	DVB Mol-%	Polymerisat- ausbeute %
50	5,5	31
50	13,0	69
50	18,6	89
33,3	5,5	63
33,3	13,0	86
33,3	18,6	93
9,1	5,5	90
9,1	13,0	96
9,1	18,6	97

Die Darstellung von Copolymerisaten mit hohem IPA-Anteil bedingte daher die Anwendung hoher Vernetzerkonzentrationen von etwa 20 Mol-%. Derartig stark vernetzte Polymerisate sind aber nur noch in geringem Maß quellfähig. Infolgedessen sind Copolymerisate dieser Art für die Darstellung hydrophiler, Sulfonsäuregruppen enthaltender Redoxharze ungeeignet. Es war zu erwarten, daß auf Grund des hohen Vernetzungsgrades und der damit verbundenen geringen Quellbarkeit 1. die Sulfonierung unvollständig verlaufen und 2. die auf diese Weise hergestellten Redoxharze eine sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen würden. Es wurde daher der Versuch unternommen, die letztgenannten Nachteile durch Ausbildung der Harze als Schwammpolymerisate auszuschalten bzw. zu beheben.

Die Ausbeuten an schwammförmigem Copolymerisat waren infolge der angewendeten hohen Vernetzerkonzentrationen durchweg befriedigend. So betrug beispielsweise die Ausbeute bei der Copolymerisation von 28 Mol-% Styrol, 22 Mol-% DVB und 50 Mol-% IPA in Gegenwart von 2,5 % Bz_2O_2 und 50 Gew.-% Undecylalkohol bei 130°C und einer Polymerisationsdauer von 120 Stunden 91 %.

3.36 Perlpolymerisate

Wie vordem ausgeführt, ist IPA in organischen Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen, wie sie üblicherweise bei Polymerisationen angewendet werden, weitaus besser löslich als 2-Vinylnanthrachinon. Die Löslichkeit in Toluol bei 100°C beträgt für

2-Isopropenylanthrachinon	2 g /ml
2-Vinylnanthrachinon	ca. 100 mg/ml.

Diese bessere Löslichkeit des IPA gab Veranlassung, die Möglichkeit der Darstellung von Perlpolymerisaten durch direkte Perl-copolymerisation von IPA, Styrol und DVB zu untersuchen.

Bekanntlich (58) erhält man Perlpolymerisate dadurch, daß das Monomengemisch in einem, meist wäßrigen Dispergiermedium, das mit den Monomeren nicht mischbar ist, durch intensives Rühren mechanisch in kleine Tröpfchen zerteilt wird, die in dieser Form dann polymerisiert werden. Durch Zusatz eines Suspensionsstabilisators wird das Verkleben der Perlen während der Polymerisation verhindert. Die Perlpolymerisation hat in der Technik größte Bedeutung erlangt, da auch bei großen Polymerisationsansätzen die entstehende Reaktionswärme gut kontrolliert werden kann und das Polymerisat in einer für die Handhabung und Weiterverarbeitung zweckmäßigen Form anfällt.

Bei der Perlpolymerisation von IPA, Styrol und DVB waren einige besondere Schwierigkeiten zu überwinden. In 1 proz. Polyvinylalkohol-Lösung koagulierten die Ansätze stets nach Erreichung des Gelierungsstadiums. Wahrscheinlich waren

folgende Gründe hierfür verantwortlich: Im Idealfall der Perlpolymerisation soll die Grenzflächenspannung zwischen Monomer- und Dispergierphase durch die Anwesenheit des Dispersionsstabilisators nicht wesentlich vermindert werden (59), und die Dichte der Außenflüssigkeit soll der Dichte der bis zum klebrigen Zustand anpolymerisierten Monomeren entsprechen (60). Die im vorliegenden Fall verwendete Monomerphase, die einen festen Stoff in gelöster Form enthielt, hatte jedoch offensichtlich zu Anfang schon eine höhere Dichte als das wäßrige Dispergiermedium, so daß nach Gelierung die Perlen besonders leicht zum Verkleben neigten. Dieser Effekt wurde unterstützt durch die zu hohe Polyvinylalkohol-Konzentration, die die Grenzflächenspannung zwischen Monomer- und Dispergierphase über das zulässige Maß erniedrigte. Es wurde daraufhin mit 0,1 proz. Polyvinylalkohol-Lösungen gearbeitet und verschiedene Mengenverhältnisse von Monomer- zu Dispergierphase ausprobiert, wodurch jedoch keine entscheidende Verbesserung erzielt werden konnte. Erst nachdem die Dichte der 0,1 proz. Polyvinylalkohol enthaltenden Suspensionsphase durch den Zusatz von 10 Gew.-% Kochsalz erhöht und damit der Dichte der Monomerphase angeglichen wurde, gelang es, das Verkleben der Perlen im Gelierstadium wirksam zu verhindern.

Die Versuche zeigten, daß nach diesem Verfahren Monomergemische mit bis zu etwa 20 Mol-% IPA perlpolymerisiert werden können. Monomeransätze mit höherem Anteil an Redoxmonomeren konnten nicht mehr einwandfrei dispergiert werden; sie koagulierten außerordentlich leicht. Die Ursachen lagen einmal in der zu hohen Dichte und Zähigkeit der Monomerphase, die auch durch Erhöhung der Kochsalzkonzentration nicht mehr ausgeglichen werden konnten und zum anderen in der Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit infolge des erhöhten Anteils an IPA. Dadurch blieb das Stadium der bis zum klebrigen Zustand anpolymerisierten Monomeren relativ lange aufrechterhalten, so daß die Bildung von Koagulaten besonders begünstigt war.

Neben gelartigen Perlpolymerisaten gelang es auch, solche mit Schwammstruktur herzustellen, indem die Polymerisationen in Gegenwart eines Nichtlösers (Octyl- oder Undecylalkohol) durchgeführt wurden.

3.37 Copolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons mit Methacrylsäure und DVB

Die Versuche zur Darstellung vernetzter Copolymerisate unter Verwendung von Methacrylsäure ergaben in etwa ein gleichartiges Verhalten wie für das System IPA-Styrol-DVB beschrieben. Als günstigste Bedingungen für die Darstellung eines mit 8 Mol-% vernetzten, 17 Mol-% IPA enthaltenden Methacrylsäure-Copolymerisats erwiesen sich eine Initiatorkonzentration von 2,5 % und eine Polymerisationstemperatur von 130°C. Es wurde weiterhin gefunden, daß Methacrylsäure-Copolymerisate mit 15 bis 20 Mol-% DVB auch als Schwammpolymere ausgebildet werden können, wenn man die Polymerisation in Gegenwart von 40 bis 50 Gew.-% Benzin (Kp. 140 bis 180°C) durchführt.

Es sind auch Methacrylsäure-Copolymerisate mit höherem IPA-Gehalt (40 bis 50 Mol-%) darstellbar. Jedoch wurde auf eine nähere Untersuchung über die Darstellung von Copolymerisaten dieser Zusammensetzung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da solche Harze infolge des geringen Gehalts an Carboxylgruppen im Säuren zu wenig quellfähig sind. Wie sich im übrigen später bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit von sulfonsäure- und carboxylgruppenhaltigen Redoxharzen zeigte (vgl. Kap. 3.44), reagieren schwach saure Redoxharze merklich langsamer als Harze, die stark saure Gruppen enthalten.

Es wurde ferner versucht, schwach saure Perlpolymerisate herzustellen. Da wegen der beträchtlichen Löslichkeit der Methacrylsäure in Wasser Perlpolymerisate unter Verwendung der freien Säure nicht darstellbar sind, wurde versucht, aus Methacrylsäuremethylester, IPA und DVB Perlpolymerisate zu synthetisieren. Dieses Ziel wurde nicht weiter

verfolgt, nachdem sich bei den Vorversuchen herausgestellt hatte, daß im System Methylmethacrylat-IPA-DVB der Methacrylsäureester in beträchtlichem Maße homopolymerisiert. Insbesondere bei IPA-Konzentrationen von 20 bis 30 Mol-% wurden meist uneinheitliche Perlpolymerisate erhalten, die außerdem bei Anwendung energischer Reaktionsbedingungen nicht vollständig verseift werden konnten.

3.4 Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen auf der Basis von 2-Isopropenylanthrachinon

3.41 Synthese der Redoxharze

Es wurde die folgende Reihe von Redoxharzen dargestellt, die einen abgestuften Gehalt an Redoxmonomeren enthalten. Für die späteren Beständigkeitsuntersuchungen wurde außerdem ein Vergleichsharz mit 2-Vinyланthrachinon nach G. MANECKE und W.STORCK (55) hergestellt.

Tab. 9: Zusammensetzung der Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-Redoxharze

Harz Nr.	Comonomere	Art	Molverhältnis von IPA zur Summe der Vernetzer	
			Comonomeren	Mol-%
R1	IPA-S ¹ -DVB	Schwamm	1 : 1	25
R2	IPA-S-DVB	Schwamm	1 : 2	21
R3	IPA-S-DVB	Perlen-Gel	1 : 5	8
R4	IPA-S-DVB	Perlen-Schwamm	1 : 5	25
R5	IPA-S-DVB	Perlen-Gel	1 : 10	8
R6	IPA-S-DVB	Perlen-Schwamm	1 : 10	24
R7	IPA-MAS ² -DVB	Gel	1 : 5	8
R8	IPA-MAS-DVB	Schwamm	1 : 5	18
RV	VA ³ -S-DVB	Gel	1 : 5	8

¹=Styrol; ²=Methacrylsäure; ³= 2-Vinyланthrachinon
Die Werte beziehen sich auf den Polymerisationsansatz

Die Auswahl der Zusammensetzung der Harze geschah nach folgenden Gesichtspunkten: Als Harz, bei dem die meisten tertiären Wasserstoffatome der Polymerenkette durch

Methylgruppen ersetzt sind, kam auf Grund der bei den Polymerisationsversuchen erhaltenen Ergebnisse nur ein Harz mit 50 Mol-% IPA in Frage. Dieses sowie auch das 33 Mol-% IPA enthaltende Harz R2 mußten als Schwamm-polymere ausgebildet werden, um trotz des hohen Ver-netzergehaltes, der zur Erreichung befriedigender Poly-merisatausbeuten erforderlich war, noch zu Harzen mit befriedigenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu gelangen. Die Harze R3 bis R6 schienen zwar für die Prüfung auf oxydative Beständigkeit weniger gut geeignet, da sie einen Überschuß an tertiären Wasserstoffatomen in der Polymerenkette enthalten. Trotzdem erschien die Dar-stellung dieser Harze wünschenswert, um prüfen zu können, ob zwischen gelartigen und schwammförmigen Polymerisaten hinsichtlich der charakteristischen Eigenschaften, insbe-sondere der Beständigkeit und der Umsetzungsgeschwindig-keit, Unterschiede auftreten. Die beiden Methacrylsäure-Harze R7 und R8 wurden hergestellt, um zu sehen, wie sich schwach saure Gruppen enthaltende Redoxharze im Vergleich zu den sulfonsäuregruppen-haltigen Harzen dieser Reihe verhalten.

Die Auswahl eines geeigneten Vinylanthrachinon-Vergleich-harzes war insofern schwierig, als wegen der Schwerlös-lichkeit des 2-Vinylanthrachinons in organischen Lösungs-mitteln schwammförmige Redoxharze mit einer den Harzen R1 und R2 entsprechenden Zusammensetzung nicht dargestellt werden können. Es können wohl gelartige Vinylanthrachinon-harze mit einem Gehalt an Redoxmonomeren von 30 Mol-% her-gestellt werden. Die Verwendung derartiger Polymerisate als Vergleichharze erschien jedoch unzweckmäßig, da sich Gelharze von schwammförmigen Harzen hinsichtlich des Quellungsverhaltens zu sehr unterscheiden, so daß sie keine sinnvolle Vergleichsbasis bieten.

Die in Tab. 9 aufgeführten Copolymerisate wurden nunmehr bei allen folgenden Operationen gleich behandelt. Die durch Polymerisation in Substanz hergestellten Harze wur-

den grob zerkleinert, mit Benzol und Methanol erschöpfend extrahiert, dann im Vakuum getrocknet, gemörserst und ver-siebt. Die Perlpolymerisate wurden nach Entfernung des anhaftenden Wassers durch Methanolwäsche mit Benzol und Methanol extrahiert, darauf getrocknet und ausgesiebt.

Um die Harze R1 bis R6 und RV hydrophil zu machen und im wäßrigen Medium vermessen zu können, wurden sie sulfo-niert. Die Sulfonierung wurde in der von G.MANECKE und W.STORCK (55) beschriebenen Weise durch Umsetzung der in Dichloräthan vorgequollenen Harze mit Chlorsulfonsäure und anschließende Verseifung der Sulfochloridgruppen in 60°C heißem Wasser durchgeführt. Es wurde nochmals ver-siebt und die Fraktion 0,2 bis 0,5 mm für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Die Harze wurden sodann 4 Redoxzyklen unterworfen, d.h. sie wurden viermal ab-wechselnd reduziert und oxydiert. Zum Schluß wurden die Proben mit halbkonzentrierter Salzsäure (43) behandelt und dann neutral gewaschen. Die Methacrylsäureharze R7 und R8 wurden nach Zerkleinerung auf eine Fraktion von 0,2 bis 0,5 mm ausgesiebt und dann konditioniert.

3.42 Austauschkapazität und Redoxkapazität

Die Harze R1 bis R6 und RV besitzen auf Grund der Anwesen-heit von Sulfonsäure- und Carboxylgruppen ionenaustauschen-de Eigenschaften, deren Maß die sog. Austauschkapazität ist, die in Milliäquivalenten pro Gramm trocknes Harz an-gegeben wird. Die Bestimmung erfolgte bei den stark saure Gruppen enthaltenden Harzen R1 und R6 und RV durch Neu-tralsalzsäurespaltung mittels 2n KCl an der oxydierten Form der Harze. Diese Art der Bestimmung läßt sich bei Aus-tauschern mit schwach sauren Carboxylgruppen nicht durch-führen, da infolge der Hydrolyse der COOMe-Gruppen im neutralen Medium fehlerhafte Resultate (zu niedrige Kapa-zitätswerte) erhalten werden. Die Kapazitätsbestimmung der Harze R7 und R8 erfolgte daher nach der Methode von S.FISHER und R.KUNIN (61). Hierbei wird eine Harzprobe

bekannten Trockengewichts mit überschüssiger kochsalzhaltiger Natronlauge bekannten Gehalts behandelt und der Verbrauch an Lauge maßanalytisch bestimmt. Die berechneten und gefundenen Austauschkapazitäten sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Das Maß für die Redoxeigenschaften eines Harzes stellt die Redoxkapazität dar. Sie gibt die Anzahl der reversibel reduzier- und oxydierbaren Gruppen je Gramm trocknes Harz an. Die Redoxkapazität wurde nach G.MANECKE (3) in der Weise bestimmt, daß die zu untersuchende Harzprobe zunächst mit Natriumborhydrid in 1n Kalilauge reduziert, das Reduktionsmittel vollständig entfernt und dann das reduzierte Harz mit Fe(III)-Lösung im Sauren oxydiert wurde. Die gebildete Fe(II)-Menge wurde durch permanganometrische Titration bestimmt. Die Kapazitätswerte sind gleichfalls in Tab. 10 angegeben.

Tab. 10: Austausch- und Redoxkapazitäten der Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-Redoxharze

Harz Nr.	Redoxkapazität mÄq/g		Austauschkapazität mÄq/g	
	Ber. *	Gef.	Ber. *	Gef.
R1	4,36	4,01	2,18	2,13
R2	3,15	3,33	3,07	2,83
R3	1,62	2,23	4,24	3,79
R4	1,65	3,04	4,10	3,17
R5	0,95	1,21	4,70	4,43
R6	0,89	1,35	4,55	3,92
R7	2,71	2,29	6,37	5,67
R8	2,40	1,37	4,61	4,63
RV	1,62	1,76	4,24	4,12

* Berechnet auf Grund der Monomerenverhältnisse im Polymerisationsansatz und der Annahme vollständiger Monosulfonierung der Benzoleinheiten (Harze R1 bis R6 und RV).

Wie aus der Tab. 10 ersichtlich, weichen die gefundenen von den berechneten Werten mehr oder weniger stark ab.

Die Ursachen für diese Unterschiede können einmal in einer Verschiebung des Monomerenverhältnisses während der Polymerisation und zum anderen in einer unvollständigen Sulfonierung (nur gültig für die sulfonierten Harze R1 bis R6 und RV) liegen. Es fällt besonders auf, daß bei den Perlpolymerisaten (Harze R3 bis R6) im allgemeinen höhere Redoxkapazitäten und niedrigere Austauschkapazitäten gefunden wurden als den theoretischen Werten entspricht. Das deutet darauf hin, daß bei der Perlpolymerisation des IPA-Styrol-DVB-Systems das Anthrachinonmonomere bevorzugt einpolymerisiert wird. Ein hoher Vernetzergehalt scheint sich gleichfalls auf die Einpolymerisation des IPA günstig auszuwirken. So ist z.B. bei dem Schwammharz R2 die Redoxkapazität höher und die Austauschkapazität niedriger als berechnet. Ferner ist der Unterschied zwischen berechneten und gefundenen Werten bei den hochvernetzten schwammförmigen Perlpolymerisaten R4 und R6 größer als bei den entsprechenden gelartigen Harzen R3 und R5.

Die obigen Deutungen gelten jedoch nur für das System IPA-Styrol-DVB; sie sind nicht für die IPA-Methacrylsäure-DVB-Copolymerisation gültig. Hier liegen die Verhältnisse offensichtlich anders. Der Vergleich der Kapazitätswerte der Methacrylsäure-Harze R7 und R8 deutet darauf hin, daß eine Erhöhung des Vernetzergehaltes sich auf die Einpolymerisation des Redoxmonomeren nicht förderlich auswirkt, sondern vielmehr die Copolymerisation der Methacrylsäure mit dem Vernetzer begünstigt.

Die Bestimmung der Redoxkapazität war wesentlich schwieriger und ungenauer durchzuführen als die der Austauschkapazität. Die Gründe dafür liegen erstens in der außerordentlichen Sauerstoffempfindlichkeit der reduzierten Redoxharze und zweitens in der geringen Oxydationsgeschwindigkeit. Der Ionenaustausch ist bei dynamischen Arbeiten (Säulenverfahren) innerhalb einer Stunde vollständig beendet, wohingegen die quantitative Oxydation wesentlich mehr Zeit beansprucht. Das dynamische Verfahren war hierbei nicht anwendbar. Die Bestimmung der

Redoxkapazität erfolgte daher statisch, d.h. auf eine vorgesetzte Probe wurde das Oxydationsmittel aufgegeben und von Zeit zu Zeit erneuert und der Gesamtverbrauch bestimmt. Aus diesem Grunde erstreckte sich die Bestimmung über einen Zeitraum von 30 Tagen. Für die praktische Anwendung der Redoxharze fällt die langsame Gleichgewichtseinstellung nicht so stark ins Gewicht, da eine Oxydation von 70 bis 80 % in einer Zeit von ca. 1 bis 2 Stunden erfolgt.

3.43 Potentiometrische Titration

Ein reversibles, in wäßriger Phase vollständig gelöstes Redoxsystem



besitzt bei konstanter Temperatur im Gleichgewichtszustand das Einzelpotential

$$E = E_{\text{O}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

und wird durch das Normalpotential (bei pH = 0) charakterisiert. Da Einzelpotentiale prinzipiell nicht meßbar sind, wurden die Standard-EMK-Bezugswerte E_{O}' eingeführt, die durch Kombination einer unbekannten Halbzelle mit der Normalwasserstoffelektrode experimentell zugänglich sind (62). Organische, reversible Redoxsysteme vom Typ



zeigen, sofern man eine mögliche Dissoziation, Semichinonbildung und Komplexbildung außer Betracht läßt, das Einzelpotential

$$E = E_{\text{O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}_3\text{O}^{+}]^2$$

das durch Kombination mit der Normalwasserstoffelektrode oder einer anderen Bezugselektrode meßbar ist.

Für Redoxharze mit Chinon als Redoxkomponente gilt ebenfalls diese Beziehung, wenn folgende weitere Bedingungen

erfüllt sind: Die identischen Chinongruppen im Harz müssen völlig unabhängig voneinander und in der Art der Monomeren reagieren und der pH-Wert innerhalb der Harze (der Gelphase) muß gleich sein. Wie G. MANECKE (63) erstmals zeigte, kann die potentiometrische Titration eines unlöslichen Redoxharzes in der Weise ausgeführt werden, daß das Potential eines löslichen Redoxsystems gemessen wird, das sich mit dem des Harzes ins Gleichgewicht setzen kann. Voraussetzung aber ist, daß beide Redoxsysteme reversibel sind.

Die Ermittlung der Mittelpunktpotentiale erfolgte teils durch potentiometrische Titration, d.h. Aufnahme der Titrationskurve, teils durch direkte Bestimmung. In allen Fällen wurden Harzproben bekannter Redoxkapazität in einer Spezialapparatur durch Natriumborhydrid in 1n Kalilauge unter Inertgas reduziert und nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels durch Säure mit 0,1n Ce(IV)-sulfat-Lösung in 1n und 0,1n schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Anthrachinon-2-sulfonsäure als Potentialvermittler bei 25°C oxydiert. Das Potential wurde an zwei blanken Pt-Elektroden gegen eine gesättigte Kalomелеlektrode mit Hilfe eines Gleichstrom-Meßverstärkers gemessen. Das Potential wurde als konstant angesehen, wenn es an beiden Pt-Elektroden übereinstimmte und innerhalb von 8 Stunden um weniger als 2 mV abfiel. Bei der direkten Bestimmung der Mittelpunktpotentiale wurde auf die Aufnahme der Potentialkurve verzichtet; es wurde stattdessen die zur 50 proz. Oxydation erforderliche Menge an Oxydationsmittel direkt zugefügt und das Gleichgewichtspotential gemessen; zur Vermeidung irreversibler Oxydation wurde das Oxydationsmittel im Verlauf von 10 Stunden zugefügt, so daß stets nur ein geringer Überschuß an Ce(IV) in der Meßlösung zugegen war. Dieses direkte Verfahren wurde aus folgenden Gründen angewendet: 1. Die Aufnahme der Titrationskurve ist wegen der langen Einstellzeiten, insbesondere bei höheren Oxydationsgraden von ca. >70%, sehr zeitraubend. 2. Die hier durchge-

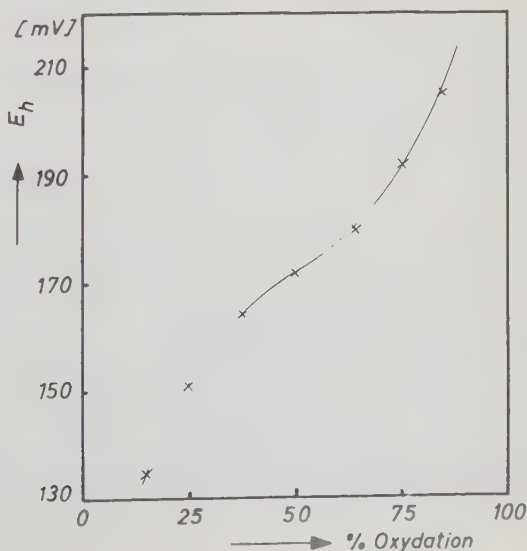
fürten Titrations an Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-harzen zeigten einen den Poly-(vinylanthrachinon)-harzen entsprechenden Potentialverlauf mit vergleichbaren Indexpotentialen, so daß in dieser Hinsicht keine neuen Gesichtspunkte zu erwarten waren.

In der Tab. 11 sind die gefundenen Mittelpunktpotentiale E'_m bei dem pH der Meßlösung angegeben. Abb.8 zeigt eine typische Titrationskurve.

Tab. 11: Mittelpunktpotentiale E'_m der Poly-(isopropenylanthrachinon)-Redoxharze

Harz Nr.	gemessener pH-Wert	E'_m mV	Indexpotentiale mV	
			$E_{50-25ox.}$	$E_{75-50ox.}$
R1	0,302	172	21	20
R1	0,986	155		
R2	0,311	170		
R3	0,293	168		
R4	0,314	169		
R5	0,305	168		
R6	0,308	165	15	17
R6	1,08	144		
R7	0,320	159	18	16
R8	0,315	158		

Abb. 8
Titrationskurve
des Harzes R1



Aus den bei verschiedenem pH erhaltenen Potentialwerten der Harze R1 und R6 erkennt man, daß je pH-Einheit nicht die nach der NERNST'schen Gleichung zu erwartenden 59 mV erhalten werden, sondern nur etwa 25 bis 30 mV. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß infolge der DONNAN-Verteilung (64) der H_3O^+ -Ionen zwischen Außenlösung und der Lösung im Harzinneren bei einer Veränderung des pH in der Außenlösung sich das pH im Inneren der Harze weniger verändert. Aus diesem Grunde erscheint die Angabe von Normalpotentialen durch Umrechnung der E'_m -Werte auf pH=0 nicht sinnvoll, obwohl dadurch naturgemäß der Vergleich der bei Harzen verschiedener Comonomeren-Zusammensetzung erhaltenen Potentialwerte sehr erschwert wird. Immerhin scheinen die in Tab. 8 aufgeführten Potentialwerte der sulfonierten Harze R1 bis R6 die von G.MANECKE und W.STORCK (55) abgeleiteten theoretischen Überlegungen qualitativ zu bestätigen, wonach bei Anthrachinon-Redoxharzen mit hohem Redoxmonomeren-Gehalt von 50 Mol-% infolge des nicht einheitlichen Polymerenaufbaus erwartungsgemäß höhere Mittelpotentiale und Indexpotentiale erhalten werden als bei Harzen geringerer Redoxkapazität, die als einheitlich aufgebaute Polymere mit entfernten, voneinander unabhängigen Redoxgruppierungen anzusehen sind.

Bemerkenswert ist, daß die Methacrylsäureharze R7 und R8 niedrigere Mittelpunktspotentiale bei etwa gleichem pH aufzeigen als die sulfonierten Harze R1 bis R6.

3.44 Reaktionsgeschwindigkeit

Für die Anwendung von Redoxharzen ist neben einer hinreichend hohen Kapazität auch eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit von Wichtigkeit. Die hier beschriebenen neuen Harze zeigten diese, sofern man nicht die gesamte Kapazität, sondern nur etwa 70 bis 80% dieses Wertes ausnutzt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in Anlehnung an die Methode von G.MANECKE (3), bei der die Zeitabhängigkeit des Potentialabfalls gemessen

wird, der bei der Autoxydation der Harze in der Hydrochinonform von 10 auf 20% eintritt.

Zur Messung wurden jeweils genau 0,50 mÄq der völlig reduzierten Harzproben in 100 ml 1n Schwefelsäure mit 0,05 mÄq Ce(IV) versetzt und die Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Zu den so vorbehandelten Proben wurden sodann erneut 0,05 mÄq Ce(IV) zugegeben und die Reduktion des Oxydationsmittels potentiometrisch verfolgt. Bei Verwendung eines Potentialvermittlers wurde vor der zweiten Oxydationsmittel-Zugabe 0,002 mÄq Anthrachinon-2-sulfonsäure zugefügt. Die Messungen wurden bei 20°C durchgeführt.

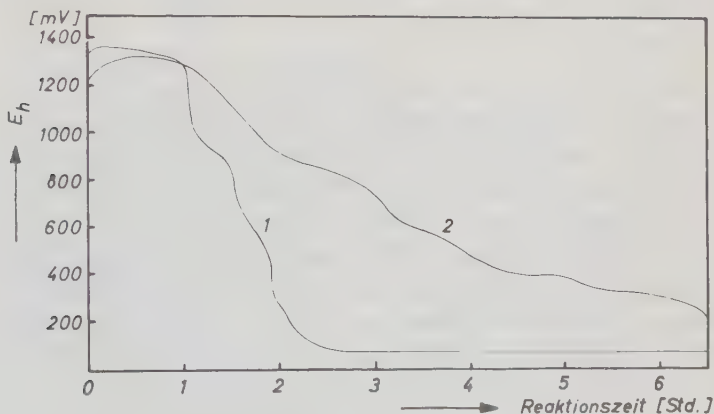


Abb. 9: Geschwindigkeit der Reduktion einer Ce(IV)-Lösung durch das Harz R2
 Kurve 1: mit Potentialvermittler
 Kurve 2: ohne Potentialvermittler

In der Abb.9 stellt die Kurve 1 die Geschwindigkeit der Harzoxxydation ohne Potentialvermittler, die Kurve 2 die mit Potentialvermittler dar. Man erkennt deutlich den geschwindigkeitsfördernden Einfluß, der sich jedoch erst jenseits von etwa 1300 mV bemerkbar macht, d.h. an einem Punkt, an dem schon mehr als 99% des Oxydationsmittels

reduziert sind. In der Tab. 12 sind die Zeiten angegeben, die die einzelnen Harze bis zur Erreichung der Potentiale 1300 und 1000 mV benötigen. Diese Messungen wurden alle in Gegenwart von Anthrachinon-2-sulfonsäure durchgeführt.

Tab. 12: Zeiten für den Potentialabfall bei der Reduktion von Ce(IV)-Lösung durch die Poly-(isopropenylanthrachinon)-Redoxharze

Harz Nr.	Zeit (min.)	
	1300 mV	1000 mV
R1 (Schwamm)	220	253
R2 (Schwamm)	56	72
R3	45	58
R4 (Schwamm)	47	63
R5	23	30
R6 (Schwamm)	27	33
R7	57	74
R8 (Schwamm)	62	77

Es zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend von der Kapazität der Harze abhängt. Die Harze reagieren um so langsamer, je höher deren Redoxkapazität ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Harze mit hohem Anteil an Anthrachinon infolge der geringeren Konzentration an Sulfonsäuregruppen eine geringere Quellbarkeit aufweisen als die Harze mit kleinerem Gehalt an Isopropenylanthrachinon und entsprechend höherer Konzentration an Fest- und Gegenionen. Da bei den hier durchgeführten Untersuchungen die Redoxharze in der reduzierten (Anthrhydrochinon-)Form mit Ce(IV) zur Umsetzung gebracht wurden, wäre als weitere mögliche Erklärung eine Komplexbildung zwischen den phenolischen OH-Gruppen und den Metallionen in Betracht zu ziehen, die insbesondere bei Harzen hoher Redoxkapazität zu erwarten wäre, in denen die Koordinationsstellen im Harz in hoher Konzentration bzw. in enger räumlicher Nachbarschaft vorliegen.

Aus Tab. 12 ist ferner ersichtlich, daß die Schwammpolymerisate etwas kleinere Umsetzungsgeschwindigkeiten aufweisen als die entsprechenden gelartigen Harze. Bedenkt man jedoch, daß die Schwammpolymeren im Vergleich zu den gel-

artigen Typen etwa dreimal stärker vernetzt sind und darüber hinaus höhere Redoxkapazitäten als die Gelharze gleicher Nominalzusammensetzung besitzen, so wird deutlich, daß der höhere Vernetzungsgrad und das auf Grund der höheren Kapazitäten zu erwartende geringere Reaktionsvermögen durch die porige Struktur der Schwammharze weitgehend kompensiert wird.

Die Methacrylsäureharze R7 und R8 reagieren merklich langsamer als die sulfonierten Harze. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte die Tatsache sein, daß die Harze R7 und R8 infolge der Anwesenheit schwach saurer Carboxylgruppen im sauren Medium weniger quellfähig sind als die sulfonierten Harze, so daß die Diffusion des Reagenzes in das Harzinnere langsamer erfolgt.

3.45 Abbauverhalten der Redoxharze

Schon bei der Konditionierung und Messung der Redoxkapazität der Poly-(isopropenylanthrachinon)-Redoxharze konnte beobachtet werden, daß die Harze einen Abbau erleiden, erkenntlich daran, daß bei der Reduktion im Alkalischen sich geringe Mengen eines rotgefärbten Stoffes (Alkalisalz des Anthrahydrochinons) aus dem Harz lösten. Das Abbauverhalten der Harze wurde nun quantitativ untersucht, indem die Änderungen der Austausch- und Redoxkapazitäten sowie der Quellung bei wiederholter Reduktion und Oxydation der Harze gemessen wurden.

Quellungsmessungen wurden bei diesen Untersuchungen nur an gelartigen Harzen durchgeführt, und zwar aus folgender Gründe: Die hier dargestellten Harze mit Schwammstruktur können zwar auch durch Angabe der Quellung, d.h. der je Gramm Trockensubstanz aufgenommenen Wassermenge, charakterisiert werden. Da aber wegen des hohen Vernetzergehaltes der Schwammharze eine Quellung im Sinne einer Volumenvergrößerung der Harze nur im geringen Maße eintritt, beziehen sich diese Quellungsangaben im wesentlichen nur auf die in den Poren der Schwammharze festgehaltenen Wasser-

mengen. Infolgedessen wird die "Quellung" der schwammförmigen Harze - bedingt durch den hohen Vernetzergehalt - im Verlauf eines oxydativen Abbaus keine wesentliche Änderung erfahren. Tatsächlich wurde durch einen Vorversuch an dem Harz R6 festgestellt, daß nach mehrmaliger Reduktion und Oxydation die Quellung sich innerhalb der Meßgenauigkeit nicht ändert. Es wäre aber falsch, allein aufgrund dieses Ergebnisses auf eine verbesserte Oxydationsbeständigkeit der schwammförmigen Harze schließen zu wollen. Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß auch bei Schwammharzen ein Abbau erfolgen kann. Nur macht sich eben die Zerstörung der Polymerisatmatrix wegen der starken Vernetzung der Schwammharze nicht in dem Maße wie bei den Gelharzen durch eine Quellungsänderung bemerkbar. Die Quellung ist daher kein charakteristisches Maß zur Erfassung des Abbauverhaltens von Schwammharzen.

Die Oxydationsbeständigkeit der Redoxharze wurde in drei Versuchsreihen geprüft. In der ersten Reihe wurden die Harzproben abwechselnd mit Natriumborhydrid in 1n Kalilauge reduziert und nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels durch Säure mit 0,1n Fe(III) in 2n Schwefelsäure oxydiert. Dieser Redoxzyklus wurde mehr-

Tab. 13: Kapazitäts- und Quellungsänderungen der Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-Redoxharze bei Behandlung mit NaBH_4 und mit H_2O_2 (sauer)

Harz Nr.	Redoxkapazität mÄq/g		Austauschkapazität mÄq/g		Quellung g H_2O /g	
	nach 16 Redox- zyklen	Ab- nahme	nach 16 Redox- zyklen	Ab- nahme	nach 16 Redox- zyklen	Zu- nahme
R1	3,76	0,25	2,08	0,05	-	-
R2	3,13	0,20	2,80	0,03	-	-
R3	1,88	0,35	3,63	0,16	5,65	0,74
R4	2,73	0,31	3,08	0,09	-	-
R5	0,77	0,44	4,29	0,14	3,53	0,66
R6	0,97	0,38	3,82	0,10	-	-
R7	1,96	0,33	5,46	0,21	4,67	0,65
R8	1,11	0,26	4,53	0,10	-	-
RV	1,25	0,51	3,86	0,26	5,67	0,69

mals wiederholt und die sich ergebenden Kapazitäts- und Quellungsänderungen gemessen und zu den ursprünglichen Werten in Beziehung gesetzt. Die in Tab. 13 angegebenen Kapazitäts- und Quellungsänderungen wurden nach insgesamt 16 Redoxzyklen gefunden.

In der zweiten Beständigkeitsprüfung wurden die Harzproben ausschließlich im Alkalischen behandelt, d.h. sie wurden mit alkalischem Borhydrid reduziert und mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oxydiert. Hierbei ergaben sich folgende Werte nach 16 Redoxzyklen.

Tab. 14: Kapazitäts- und Quellungsänderungen der Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-Redoxharze bei Behandlung mit NaBH_4 und mit H_2O_2 (alk.)

Harz Nr.	Redoxkapazität mÄq/g		Austauschkapazität mÄq/g		Quellung g H_2O /g	
	nach 16 Redox- zyklen	Ab- nahme	nach 16 Redox- zyklen	Ab- nahme	nach 16 Redox- zyklen	Zu- nahme
R1	3,69	0,32	2,01	0,12	-	-
R2	2,97	0,36	2,74	0,09	-	-
R3	1,72	0,51	3,44	0,35	6,07	1,16
R4	2,64	0,40	2,94	0,23	-	-
R5	0,66	0,55	4,11	0,32	4,00	1,13
R6	0,89	0,46	3,63	0,29	-	-
R7	1,86	0,43	5,22	0,45	5,10	1,08
R8	0,98	0,39	4,32	0,31	-	-
RV	1,17	0,59	3,64	0,48	6,24	1,26

Bei der dritten Abbaumethode wurden die Harze nach Reduktion im Alkalischen mit Wasserstoffperoxid im Sauren oxydiert und die Kapazitäts- und Quellungsänderungen nach 16 Redoxzyklen ermittelt.

Tab. 15: Kapazitäts- und Quellungsänderungen der Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-Redoxharze bei Behandlung mit NaBH_4 und mit Fe(III)

Harz Nr.	Redoxkapazität mÄq/g		Austauschkapazität mÄq/g		Quellung g H_2O /g	
	nach 16 Redoxzyklen	Abnahme	nach 16 Redoxzyklen	Abnahme	nach 16 Redoxzyklen	Zunahme
R1	3,73	0,28	2,06	0,07	-	-
R2	3,04	0,29	2,76	0,07	-	-
R3	1,78	0,45	3,53	0,26	5,81	0,90
R4	2,69	0,35	3,02	0,15	-	-
R5	0,71	0,50	4,20	0,23	3,73	0,86
R6	0,92	0,43	3,71	0,21	-	-
R7	1,91	0,38	5,31	0,36	4,90	0,88
R8	1,04	0,33	4,38	0,25	-	-
RV	1,22	0,54	3,75	0,37	5,92	0,94

Zusätzlich wurden für das Harz R1 die Kapazitäten und für die Harze R3 und RV die Quellungen nach jeweils 4, 8 und 12 Redoxzyklen in den drei Abbaubersuchen bestimmt.

Abb.10 zeigt die Änderung der Austauschkapazität, Abb.11 die Änderung der Redoxkapazität des Harzes R1 und Abb.12 die Quellungsänderungen der Harze R3 und RV.

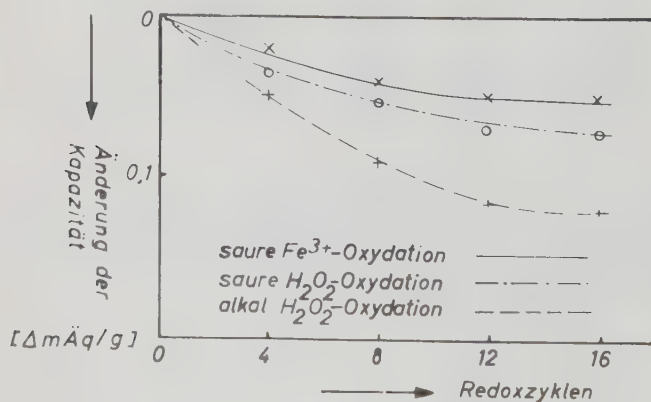


Abb.10: Oxydationsbedingte Änderung der Austauschkapazität des Harzes R1

Abb. 11:
Oxydations-
bedingte
Änderung
der Redox-
kapazität
des
Harzes R1

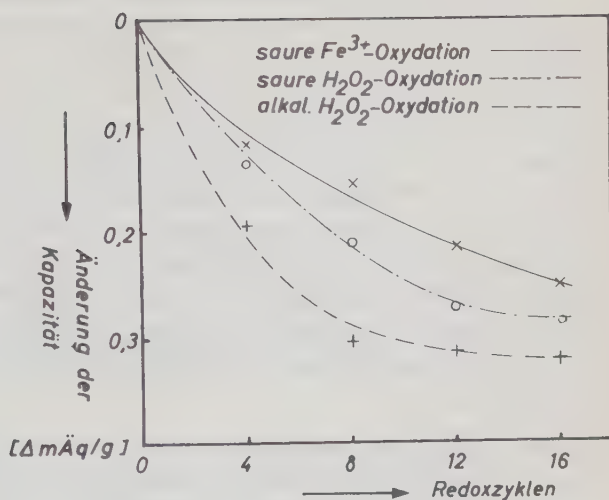
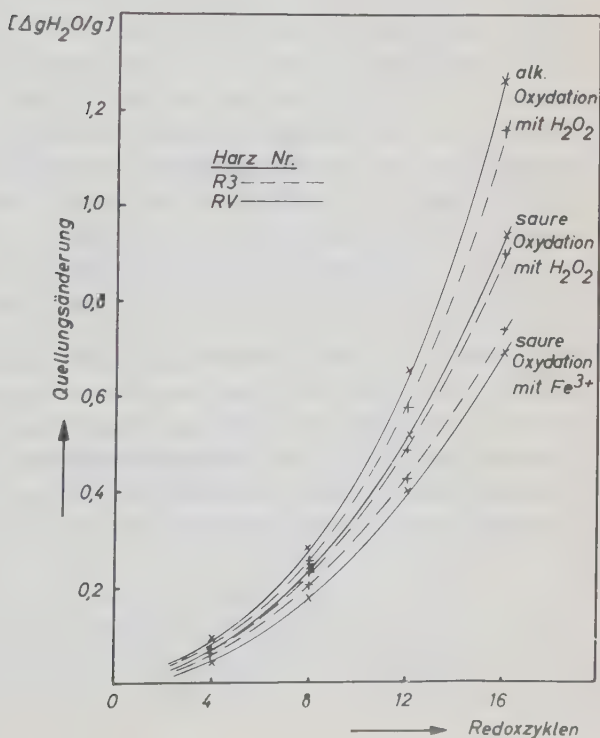


Abb. 12:
Oxydations-
bedingte
Quellungs-
zunahmen der
Harze R3 und
RV



Die obigen Ergebnisse lassen erkennen, daß sämtliche Harze mehr oder weniger stark oxydativ abgebaut werden. Das Ausmaß der oxydativen Zerstörung hängt dabei 1. von dem angewendeten Abbaumedium und 2. von der Art bzw. Zusammensetzung des Harzes ab. Bei ausschließlich alkalischer Behandlung mit $\text{NaBH}_4(\text{alk.})$ und dann mit $\text{H}_2\text{O}_2(\text{alk.})$ - Abbaureihe 2 - werden die Harze am stärksten angegriffen, wie aus den Kapazitätsabnahmen und den Quellungszunahmen ersichtlich ist. Das Abbausystem $\text{NaBH}_4(\text{alk.})$ und $\text{Fe(III)}(\text{sauer})$ - Abbaureihe 1 - zeigt die geringste Wirkung, wohingegen die Behandlung mit $\text{NaBH}_4(\text{alk.})$ und mit $\text{H}_2\text{O}_2(\text{sauer})$ - Abbaureihe 3 - in ihrer Wirkung etwa in der Mitte liegt.

Die Harze mit Schwammstruktur sind offensichtlich beständiger als die entsprechenden Gelharze, was wahrscheinlich auf den höheren Gehalt an Redoxmonomeren der Schwammharze zurückzuführen ist. Überhaupt scheint der Gehalt an Isopropenylanthrachinon für die Beständigkeit der Harze eine entscheidende Rolle zu spielen: die Harze R1 und R2 weisen im Vergleich zu den übrigen Harzen die größte Beständigkeit auf, wie aus den Kapazitätsverminderungen zu ersehen ist. Demgegenüber ist die Verbesserung der oxydativen Beständigkeit des Harzes R3 gegenüber dem Vergleichsharz RV nur gering, einfach deswegen, weil das Harz R3 nur 16 Mol-% IPA enthält und infolgedessen einen großen Überschuß an tertiären Wasserstoffatomen in der Polymerenkette aufweist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Oxydationsbeständigkeit von Anthrachinonredoxharzen tatsächlich verbessert werden kann, wenn der Gehalt an tertiären Wasserstoffatomen in der Polymerisat-Hauptkette durch Einbau entsprechender monomerer Bausteine mit einer Isopropenyl-Gruppe vermindert wird.

4. Z U S A M M E N F A S S U N G

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen auf der Basis von 2-Isopropenylanthrachinon-(9.10), die eine gegenüber Poly-(vinylanthrachinon)-Harzen verbesserte Beständigkeit gegen Oxydationsmittel aufweisen sollten. Da allgemein angenommen wird, daß der bei Ionenaustauschern auf Styrolbasis und bei den analog aufgebauten Poly-(vinylanthrachinon)-Redoxharzen zu beobachtende oxydative Polymerenabbau an den tertiären Wasserstoffatomen der Polymerisationshauptkette einsetzt, sollten die neuen Redoxharze möglichst wenig tertiäre Wasserstoffatome in der Polymerenkette enthalten.

In einer Voruntersuchung wurde geprüft, ob durch Ersatz der tertiären Wasserstoffatome durch Methylgruppen die oxydative Beständigkeit von Ionenaustauschern verbessert werden kann. Die Darstellung von Sulfonsäure-Ionenaustauschern durch Copolymerisation von α -Methylstyrol und Diisopropenylbenzol und anschließende Sulfonierung gelang nicht. Durch ionische Copolymerisation konnten zwar vernetzte Produkte hergestellt werden, die jedoch bei der Sulfonierung zerstört wurden. Durch radikalische Copolymerisation von α -Methylstyrol und Divinylbenzol in Substanz wurden in Ausbeuten von maximal 50 % stark vernetzte Copolymerisate erhalten, die sich für die Darstellung von Ionenaustauschern nicht eigneten. Es wurde daraufhin eine Reihe von Styrol-Kationen austauschern durch radikalische Copolymerisation in Substanz und nachfolgende Sulfonierung dargestellt, bei denen ein Teil der Vinylmonomeren durch Isopropenylmonomere ersetzt war. Die Harze wurden durch Messung der Austauschkapazität und der Quellung charakterisiert und auf ihre oxydative Abbaubeständigkeit untersucht, indem sie längere Zeit mit Wasserstoffperoxid behandelt und die sich ergebenden Kapazitäts- und Quellungsänderungen gemessen wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß mit steigender Vernetzung die Oxydationsbe-

ständigkeit reiner Styrol-Ionenaustauscher zunimmt. Die Oxydationsbeständigkeit von Austauschern ist um so größer, je weniger tertiäre Wasserstoffatome die Polymerisat-Hauptkette aufweist, d.h. die Austauscher sind um so beständiger, je mehr tertiäre Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Es wurde ferner gefunden, daß Diisopropenylbenzol ein schlechteres Vernetzungsmittel als Divinylbenzol ist. Die Austauschkapazität der Harze wurde durch den Abbau nur geringfügig erniedrigt.

Das zur Darstellung der Redoxharze benötigte 2-Isopropenyl-anthrachinon-(9.10) wurde durch Umsetzung von 2-Isopropylanthrachinon mit N-Bromimiden und N-Bromamiden oder mit Brom zum 2-(α -Bromisopropyl)-anthrachinon und anschließende Bromwasserstoff-Abspaltung mittels tertiärer Stickstoffbasen hergestellt. Aus der Isopropenylverbindung wurde durch reduktive Acetylierung das 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxyanthracen und durch Reduktion und Methylierung das 2-Isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen dargestellt.

Im Verlauf der präparativen Arbeiten wurden folgende Verbindungen erstmals rein dargestellt:

2-(α -Bromisopropyl)-anthrachinon-(9.10);

2-Isopropenylanthrachinon-(9.10);

2-Isopropenyl-9.10-diacetoxi-anthracen;

2-Isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen.

Die neuen Monomeren wurden auf ihre Homo- und Copolymerisierbarkeit orientierend untersucht, wobei gefunden wurde, daß sie nicht so gut wie die entsprechenden 2-Vinylderivate des Anthrachinons homopolymerisieren. Isopropenylanthrachinon ist mit α -Methylstyrol und Diisopropenylbenzol nicht copolymerisierbar, wohl aber mit Styrol, Methacrylsäure und Divinylbenzol bzw. mit Kombinationen der letztgenannten Monomeren. Die Copolymerisation von Isopropenylanthrachinon, Styrol und Divinylbenzol, sowie Isopropenylanthrachinon, Methacrylsäure und Divinylbenzol wurde in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration, der Temperatur, der Divinyl- und der Redoxmonomerenkonzentration quantitativ untersucht. Es wurde gefunden, daß die

Ausbeute an Copolymerisat mit steigender Initiatorkonzentration und Temperatur, steigendem Vernetzergehalt und fallender Konzentration an Isopropenylanthrachinon zunimmt. Zwecks Herstellung von Copolymerisaten mit hohem Gehalt an Redoxmonomeren wurden die Bedingungen für die Darstellung stark vernetzter Schwammpolymerisate durch Reihenversuche ermittelt. Besonderes Interesse wurde der Herstellung von sowohl gel- als auch schwammförmigen Perlpolymerisaten gewidmet, die sich auf Grund der ausgezeichneten Löslichkeit des Redoxmonomeren in organischen Lösungsmitteln und flüssigen Monomeren bei Temperaturen oberhalb von 50°C anbot. Es wurde gefunden, daß Copolymerisate mit bis zu etwa 15 Mol-% Isopropenylanthrachinon in 0,1 % Polyvinylalkohol und 10 Gew.-% Natriumchlorid enthaltender Dispersionslösung perlpolymerisiert werden können.

Die Ergebnisse dieser orientierenden Polymerisationsversuche führten zur Darstellung einer Reihe sowohl gel- als auch schwammförmiger Poly-(2-isopropenylanthrachinon)-Redoxharze, die durch Polymerisation in Substanz und durch Perlpolymerisation erhalten wurden und teils Sulfonsäure-, teils Carboxylgruppen enthielten. Daneben wurde ein Poly-(2-vinylanthrachinon)-Vergleichsharz hergestellt. Die neuen Redoxharze wurden durch Messung der Austauschkapazität, der Redoxkapazität, des Redoxpotentials und der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisiert. Die Harze weisen ein Redoxpotential von etwa 170 mV bei pH=0,3 auf. Es wurde festgestellt, daß je pH-Einheit nicht die nach der NERNST'schen Gleichung zu erwartenden 59 mV erhalten werden, sondern nur etwa 20 bis 30 mV. Das Abbauverhalten der neuen Redoxharze bei wiederholter Reduktion und Oxydation wurde quantitativ in drei Versuchsreihen an Hand der Änderungen der Redox- und Austauschkapazität und der Quellung untersucht. Die Ergebnisse zeigen an, daß Poly-(isopropenylanthrachinon)-Redoxharze um so oxydationsbeständiger sind, je größer der Anteil an Isopropenylmonomeren in der Polymerisatmatrix ist, d.h. je weniger tertiäre Wasserstoffatome die Polymerenkette enthält.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Kationenaustauscher

5.1.1 Darstellung von 1,4-Diisopropenylbenzol

1,4-Bis-(α -hydroxyisopropyl)-benzol

a) Aus Dimethylterephthalat

Eine zuvor bereitete GRIGNARD-Lösung aus 100 g Methylbromid und 24 g Magnesium in 500 ml abs. Äther wurde zu einer 40°C warmen Lösung aus 48,5 g Dimethylterephthalat in 200 ml Benzol zugetropft, die Reaktionslösung 2 Stunden auf 40 bis 45°C gehalten und dann abgekühlt. Nach Zersetzung mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung, Waschen mit Wasser, Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Eindampfen der organischen Phase wurde das Rohprodukt aus 50 proz. wäbrigem Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute 25,5 g, d.s. 52 % d.Th.

Fp.: 142°C

b) aus p-Diacetylbenzol

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 100 g Methylbromid und 24 g Magnesium in 500 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 81 g Diacetylbenzol (65) in 200 ml Benzol zugetropft. Man erhitze das Reaktionsgemisch nach vollendeter Zugabe noch 2 Stunden auf 40°C, ließ abkühlen und zersetzte mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Eindampfen der organischen Phase und Umkristallisieren erhielt man 62,6 g (72 % d.Th.) 1,4-Bis-(α -hydroxyisopropyl)-benzol mit Fp.: 142°C.

p-Diisopropenylbenzol

Der Carbinol wurde in einer aus Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr, senkrecht stehenden, elektrisch auf 180°C beheizten, mit Al_2O_3 -Kontakt AGS (66) beschicktem Pyrolyserohr (30 cm lang, 2 cm Durchmesser) und einer gekühlten Vorlage bestehenden Apparatur zum Diolefin dehydratisiert. Nach Beschicken des Tropftrichters mit einer Lösung von

25 g 1,4-Bis-(α -hydroxyisopropyl)-benzol in 100 ml Benzol wurde die Apparatur auf etwa 2 Torr evakuiert und dann die Lösung mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 Tropfen/Sekunde durch den Katalysator geschickt. Das Pyrolysat wurde nach Abziehen des restlichen Benzols und des gebildeten Wassers aus 50 proz. wäßrigem Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute 16,4 g, d.s. 81 % d.Th.

Fp.: 63 bis 64°C

5.1.2 Polymerisationsversuche

Sofern nicht anders vermerkt, wurden diese sowie die weiter unten beschriebenen Polymerisationen wie folgt durchgeführt:

a) Radikalische initiierte Polymerisation in Substanz

Die gereinigten Monomeren, der Initiator und ggf. das Lösungsmittel wurden in ein kleines Bombenröhrchen gefüllt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und mit Reinstickstoff gefüllt. Durch Wiederauftauen wurde das Substanzgemisch entgast, danach wieder eingefroren und nochmals mit Reinstickstoff gespült. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, dann das Rohr abgeschmolzen, der Inhalt auf Polymerisationstemperatur gebracht und bei konstanter Temperatur belassen. Nach Ablauf der Polymerisationsdauer wurde das Bombenrohr zerschlagen.

Vernetzte unlösliche Polymerisate wurden grob zerkleinert, im Soxhlet mit Benzol und Methanol erschöpfend extrahiert und dann im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Unvernetzte lösliche Polymerisate wurden in einem Lösungsmittel, z.B. Benzol, gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt. Zur Reinigung wurde dieses Verfahren wiederholt, bevor die Polymerisate bei 80° i.Vak. getrocknet wurden.

Nicht gelierte flüssige Ansätze wurden in überschüssiges Methanol gegossen; eventuell ausgefallenes Polymerisat wurde abfiltriert, durch Umfällen aus Benzol/Methanol gereinigt und anschließend getrocknet.

b) Ionisch initiierte Polymerisation in Substanz

Die gereinigten Monomeren wurden - ggf. mit einem Lösungsmittel - in ein sauberes Reagenzglas gefüllt und dieses in ein röhrenförmiges, mit einer Kappe aus selbstdichtendem Butylkautschuk verschließbares Gefäß mit einem seitlich angeschmolzenen Dreiwegehahn gestellt. Durch mehrmaliges Evakuieren und Einblasen von trockenem Reinstickstoff wurde die Luft vollständig entfernt. Man brachte die Substanz auf Polymerisationstemperatur und gab dann den Initiator mittels einer Injektionsspritze zu, die man vorher mit trockenem Reinstickstoff mehrmals gespült hatte. Die Ansätze wurden wie oben angegeben aufgearbeitet,

5.1.21 Radikalische Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DIB

1,06 g α -Methylstyrol und 0,16 g DIB wurden zusammen mit 12 mg ABN 100 Stunden bei 10 und bei 40°C polymerisiert. Die Ansätze waren nicht geliert, nach dem Eingießen in Methanol war lediglich eine geringe Trübung zu beobachten.

Das gleiche Ergebnis erhielt man, wenn die obige Monomerenmischung mit 24,3 mg ABN bei 30°C, mit 12,7 mg Bz_2O_2 /20 mg Triäthylamin bei 40°C, mit 49,9 mg 18 proz. Cumolhydroperoxid/3,2 mg FeSO_4 bei 40°C, mit 150 mg 7 proz. Peressigsäure/4,6 mg FeSO_4 bei 20°C und mit 115,1 mg 9 proz. Methyläthylketonhydroperoxid/2,9 mg Kobalt-acetylacetonat bei 10°C polymerisiert wurde.

5.1.22 Kationische Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DIB (vgl. Tab. 1, S.8)

Beispiel: 1,06 g α -Methylstyrol und 0,16 g DIB wurden auf -30°C abgekühlt und nach Zugabe von 20 mg Bortrifluorid-Ätherat bei dieser Temperatur polymerisiert. Die Polymerisation setzte sofort an der Eintropfstelle des Initiators ein und schritt von dort aus langsam fort, wobei ein uneinheitliches, stark klebriges Copolymerisat entstand, das z.T. nicht polymerisierte flüssige Anteile eingeschlossen enthielt. Daraufhin wurde wie folgt verfahren: Das Monome-

rengemisch wurde mit 0,5 ml Ligroin vermischt. Nach Erreichung der Polymerisationstemperatur wurde ein aliquoter Teil einer benzolischen Initiator-Stammlösung, der 1,5 Gew.-% Initiator enthielt, derart zugefügt, daß die Injektionsspritze bis zum Boden des Reagenzglases, in dem die Monomeren sich befanden, gestoßen und dann unter gleichmäßigem Einspritzen des Katalysators langsam nach oben gezogen wurde.

Die noch klebrigen Polymerisate wurden wie oben aufgearbeitet. Bei dem Versuch der Chlorsulfonierung (vgl. Kap. 5.1.32) bei Raumtemperatur lösten sich die auf 0,1 bis 0,5 mm ausgesiebten Harze auf.

5.1.23 Anionische Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DIB

1,06 g α -Methylstyrol und 0,16 g DIB wurden mit einem aliquoten Teil einer ätherischen Initiator-Stammlösung, der 5 Gew.-% Initiator enthielt, bei Raumtemperaatur 123 Stunden polymerisiert. Die noch flüssigen Ansätze wurden mit Methanol ausgefällt. Nach Reinigung und Trocknen bei 80°C wurden folgende Ausbeuten an unvernetztem, in organischen Lösungsmitteln löslichem Polymerisat erhalten:

Initiator (äther. Lösung)	Polymerisatausbeute Gew.-%
1,21 m Butyllithium	20,7
0,98 m Phenyllithium	26,2
0,75 m Methylmagnesiumbromid	23,5
1,03 m Phenylmagnesiumbromid	25,0

5.1.24 Radikalische Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DVB (vgl. Tab. 2, S. 10)

Beispiel: 2,15 g α -Methylstyrol, 0,38 g DVB (55) und 25,2 mg ABN wurden 102 Stunden bei 90°C polymerisiert. Nach Extraktion von 1,98 g des weichen Polymerisats mit Benzol und Trocknung erhielt man 0,524 g hartes Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 26,5 %.

5.1.25 Ionische Copolymerisation von α -Methylstyrol mit DVB

a) 1,06 g α -Methylstyrol, 0,24 g DVB (55) in 0,5 ml Ligroin wurden mit 20 mg Bortrifluorid-Ätherat in 1 ml Benzol bei -30°C 73 Stunden polymerisiert. Nach Extraktion erhielt man eine Ausbeute von 32 % eines harten, in Benzol kaum quellbaren Polymerisats. Mit Zinn(IV)chlorid als Initiator betrug die Ausbeute 31 %, mit H_2SO_4 35 %.

b) 1,06 g α -Methylstyrol und 0,24 g DVB (55) wurden mit einem 5 Gew.-% Initiator enthaltenden aliquoten Teil einer 1,21 m ätherischen Butyllithium-Lösung 105 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) polymerisiert. Nach Fällung mit Methanol erhielt man 24,6 % unvernetztes, benzollösliches Copolymerisat. Mit 0,75 m ätherischer Methylmagnesiumbromid-Lösung betrug die Ausbeute an unvernetztem Copolymerisat 19,3 %, mit 1,03 m Phenylmagnesiumbromid-Lösung 27,4 %.

5.1.3 Darstellung von Kationenaustauschern

5.1.31 Polymerisation

Die in Tab.16 angegebenen Mengen wurden nach dem auf S. 59 beschriebenen allgemeinen Verfahren radikalisch polymerisiert und aufgearbeitet. Nach Extraktion und Trocknung wurden die Copolymerisate im Mörser zerkleinert und die Fraktion 0,1 bis 0,5 mm ausgesiebt.

Tab. 16: Polymerisationsansätze

Harz Nr.	Styrol g	α -Methyl- styrol g	DVB* g	DIB g	Bz_2O_2 g	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Zeit h
K1	12,21	-	2,058	-	0,144	80	137
K2	10,52	-	2,444	-	0,130	80	137
K3	11,60	-	3,510	-	0,156	80	137
K4	8,34	3,40	2,639	-	0,146	80	137
K5	5,99	7,77	2,965	-	0,169	80	142
K6	2,19	9,52	2,472	-	0,140	80	142
K7	12,42	-	-	1,645	0,132	85	142
K8	9,38	3,55	-	1,657	0,149	85	142

* 55 Gew.-% DVB, Rest Äthylstyrol

5.1.32 Sulfonierung und Konditionierung

In einem mit Rührer versehenen Zweihalskolben wurden die Harzfraktionen 0,1 bis 0,5 mm in Dichloräthan unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stunden unter Rühren vorgequollen. Man gab dann durch einen Tropftrichter innerhalb von 2 Stunden Chlorsulfonsäure zu, die mit etwas Dichloräthan verdünnt war, und rührte weitere 20 Stunden. Die nunmehr dunkel gefärbten Harze wurden auf einer Fritte abgesaugt und zur Entfernung von überschüssiger Chlorsulfonsäure und löslichen Nebenprodukten so lange mit trockenem Dichloräthan gewaschen, bis die Flüssigkeit klar ablief. Man füllte die chlorsulfonierten Harze in einen Kolben mit Wasser und vertrieb das restliche, anhaftende Lösungsmittel durch Evakuieren. Zur vollständigen Verseifung der Chlorsulfonylgruppen wurde 3 Stunden auf 65°C erwärmt, danach die Harze abgesaugt, bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und unter Wasser auf 0,2 bis 0,5 mm ausgesiebt.

Tab. 17: Sulfonierungsansätze

Harz Nr.	Harzmenge g	Dichloräthan ml	$C_2H_2Cl_2$	+ $ClSO_3H$ ml
K1	9,37	95	9,5	+ 28
K2	8,96	90	9,0	+ 26,5
K3	10,17	100	10,0	+ 29
K4	8,63	85	8,5	+ 25
K5	11,28	115	11,5	+ 34
K6	8,44	85	8,5	+ 25
K7	10,70	110	11,0	+ 32
K8	9,98	100	10,0	+ 29

Zur Konditionierung wurden die Kationenaustauscher sorgfältig mit 5n Salzsäure von Metallionen befreit, dann mit dest. Wasser neutral gewaschen. In einer Säulenapparatur wurden die Harze abwechselnd viermal mit 2n HCl und 2n KOH behandelt, danach nochmals auf 0,2 bis 0,5 mm versiebt und abschließend mit 5n HCl von Schwermetallen befreit und dann mit tridest. Wasser neutral gewaschen.

5.1.33 Austauschkapazität

Genau abgewogene Harzproben bekannten Trockengewichts (1 bis 1,5 mÄq) wurden in einer Säulenapparatur zunächst mit 100 ml 2n Salzsäure und anschließend mit dest. Wasser gewaschen. Man ließ nunmehr solange 2n KCl-Lösung durch das Harz fließen, bis die austretende Lösung neutral war. Die gebildete Säure wurde mit n/10 Kalilauge gegen Methylrot titriert und die Werte auf 1 g trocknes Harz umgerechnet. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt, die gut übereinstimmten. Die Kapazitätswerte für die Kationenaustauschharze K1 bis K8 sind in Tab. 4, Seite 14 angegeben.

5.1.34 Quellung

Harzproben bekannten Trockengewichts (etwa 500 mg) wurden in ein Gefäß mit planer Bodenfritte G2 gespült und abtropfen gelassen. Man stellte die Fritte in ein passendes Zentrifugenglas, das eine etwa 30 mm hohe Sandschicht, darüber eine Lage Zellstoff und oben ein hartes Blatt Filtrierpapier enthielt. Das Zentrifugenglas wurde mit einer Kappe verschlossen. Man zentrifugierte 20 Minuten bei etwa 500 g. Das Frittenglas wurde dann sofort in ein Wägegläschen gestellt und gewogen. Die Bestimmung wurde an derselben Probe wiederholt. Zur Ermittlung der Tara wiederholte man die Bestimmung ohne Harz. Aus der Differenz zwischen Trocken- und Feuchtgewicht der Harzprobe ergab sich der Wassergehalt, der auf 1 g trocknes Harz umgerechnet wurde. Die Quellungswerte für die Kationenaustauscher K1 bis K8 sind in Tab. 4, Seite 14 aufgeführt.

5.1.35 Abbau der Kationenaustauscher

Die neutral gewaschenen Harze wurden in G3-Fritten gegeben und diese in eine 3 proz. Wasserstoffperoxid-Lösung, die 0,1 Gew.-% FeSO_4 enthielt, gestellt. Die Hydroperoxid-Lösung wurde jeden Tag erneuert. Während des Abbaubversuchs wurden die Proben auf $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert. In be-

stimmten Zeitabständen entnahm man Harzproben, wusch sie mit dest. Wasser, 2n Schwefelsäure und nochmals Wasser und bestimmte deren Quellung nach dem oben beschriebenen Verfahren. Am Ende des Abbaubversuches wurden nochmals die Austauschkapazitäten aller Harze vermessen.

5.2 Redoxharze

5.2.1 2-(α -Bromisopropyl)-anthrachinon-9.10

a) 20,0 g Isopropylanthrachinon (67), 15,2 g N-Bromsuccinimid, 100 mg Bz_2O_2 und 200 ml Tetrachloräthan wurden unter gelegentlichem Umschütteln etwa 0,5 Stunden bei 90 bis 95°C Wasserbadtemperatur unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde vom Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel bei Normaldruck abgezogen und der ölige Rückstand durch Zugabe von wenig Petroläther zur Kristallisation gebracht. Rohausbeute 22,1 g (Fp.: 85 bis 90°C). Aus der Mutterlauge erhielt man weitere 3,5 g (Fp.: 72 bis 76°C). Man löste das Rohprodukt in wenig Tetrachlormethan, gab das doppelte Volumen Petroläther zu und ließ bei Raumtemperatur auskristallisieren.

Ausbeute 18,25 g, d.s. 69 % d.Th.

Fp.: 95 bis 96°C

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (328,2) Ber. Br 24,28 Gef. Br 24,28

b) 2,50 g Isopropylanthrachinon und 20,2 mg Bz_2O_2 wurden in 5 ml Tetrachloräthan bei 90 bis 95°C Badtemperatur unter Rückfluß erhitzt, dann 1,6 g Brom in 5 ml Tetrachloräthan so zugetropft, daß stets nur ein geringer Bromüberschuß zugegen war. Nach beendeter Zugabe wurde 15 Minuten nacherhitzt, bis die HBr-Entwicklung praktisch aufhörte. Nach Aufarbeitung wie unter a) Rohausbeute 2,87 g, Fp.: 89 bis 90°C, Reinausbeute 2,15 g (65 % d.Th.) mit Fp. 95 bis 96°C. Misch-Schmelzpunkt zweier analysenreiner Proben nach a) und b) ohne Depression.

5.2.2 2-Isopropenylanthrachinon-9.10

22,01 g 2-(α -Bromisopropyl)-anthrachinon in 200 bis 250 ml Pyridin wurden etwa 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei - insbesondere wenn weniger Lösungsmittel verwendet wurde - ein Teil des Umsetzungsproduktes auskristallisierte und Stoßen der Lösung verursachte. Die HBr-Abspaltung gelang auch durch längeres Stehenlassen des Ansatzes bei Raumtemperatur (etwa 48 Stunden). Nach Erkalten wurde in 1 Liter Wasser gegossen, abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die letzten anhaftenden Spuren von Pyridin wurden durch Lösen in Aceton und Eingießen der Lösung in Wasser, Abfiltrieren und Waschen mit Wasser entfernt. Nach nochmaliger Trocknung über Schwefelsäure wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 10,51 g, d.s. 63 % d.Th.

Fp.: 129 bis 130°C

IR-Spektrum (KBr): ν CO 1681, ν C=C(Phenylkonjugation) 1629,
 ν CH₂= 890 cm⁻¹(Schulter).

C ₁₇ H ₁₂ O ₂ (248,3)	Ber. C 82,24	H 4,89	O 12,89
	Gef. C 82,12	H 4,91	O 13,30

5.2.3 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxy-anthracen

5,02 g Isopropenylanthrachinon wurden in 50 ml Acetanhydrid, dem 5 Tropfen Triäthylamin zugesetzt waren, gelöst und 5 g Zinkstaub eingetragen. Nach dreistündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde kurz zum Sieden erhitzt, abfiltriert und der Zinkstaub mit Acetanhydrid gewaschen, das Filtrat in 70°C heißes Wasser eingetragen, das Produkt abfiltriert und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhielt man 2,99 g 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxy-anthracen mit Fp.: 210 bis 211°C.

IR-Spektrum (KBr): ν CO(Ester) 1727, ν C=C(Phenylkonjugation) 1629, ν (CH₃CO₂-Aryl) 1217,
 ν CH₂= 893 cm⁻¹ (Schulter).

C ₂₁ H ₁₈ O ₄ (334,4)	Ber. C 75,26	H 5,43	O 19,14
	Gef. C 75,37	H 5,40	O 19,61

5.2.4 2-Isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen

4,98 g 2-Isopropenylanthrachinon in 50 ml Dioxan wurden mit 0,8 g Natriumborhydrid in wenig Wasser unter Stickstoff 3 Stunden bei Raumtemperatur reduziert (rote Küpe). Überschüssiges Borhydrid wurde mit wenig Ameisensäure zerstört, 13 g Dimethylsulfat zugesetzt, die Lösung auf 40°C erwärmt und langsam 10 ml 10 n Natronlauge zuge-
tropft. Am anderen Tag goß man in Wasser und filtrierte ab. Zur Entfernung von nichtumgesetztem Anthrachinon wurde das Produkt dreimal in Äthanol gelöst und mit heißer, alkalischer Dithionit-Lösung wieder ausgefällt. Aus Äthanol (Zusatz von Aktivkohle) 2,02 g 2-Isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen (36 % d.Th.) mit Fp.: 124°C

IR-Spektrum(KBr): $\nu_{C=C}$ (Phenylkonjugation) 1631 und 1621,
 $\nu_{CH_2} = 891 \text{ cm}^{-1}$.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278,4) Ber. OCH_3 22,30 Gef. OCH_3 22,16

5.2.5 2-Acetylanthrachinon-9.10

5,01 g 2-Isopropylanthrachinon in 25 ml Eisessig/Acetanhydrid (1:1) wurden auf etwa 60°C erwärmt und 4,5 g gepulvertes Chrom(VI)oxid in kleinen Anteilen eingetragen, wobei die Temperatur auf etwa 80 bis 90°C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde 10 Minuten auf etwa 100°C erhitzt, in Wasser gegossen, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man digerierte das grünliche Rohprodukt bei 60°C mit halbkonz. Salzsäure, ließ abkühlen, dekantierte die Säure und brachte das ölige Produkt durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation, saugte ab, wusch mit verd. Säure und Wasser und trocknete. Zur Entfernung von eventuell entstandener Anthrachinoncarbonsäure wurde die Substanz in Aceton gelöst, durch Einrühren in 10 proz. Natronlauge wieder ausgefällt, alkalifrei gewaschen und getrocknet. Durch zweimalige Umkristallisation aus Äthanol konnten 3,00 g 2-Acetylanthrachinon (60 % d.Th.) mit Fp.: 143 bis 144°C erhalten werden. Misch-Schmelzpunkt mit einer authentischen Probe (51) ohne Depression. Das IR-Spektrum entspricht der Struktur des 2-Acetylanthrachinons.

5.2.6 Polymerisationsversuche mit den dargestellten Monomeren.

5.2.61 Homopolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons (IPA)

1. 100,3 mg IPA, 1,1 mg Bz_2O_2 in 4 ml Benzol ergaben bei 80°C und 169,5 Stunden 5 mg Polymer, Fp.: $253 - 260^\circ\text{C}$.

2. Aus 119,1 mg IPA, 2,4 mg Bz_2O_2 in 4 ml Benzol bei 100°C und 169,5 Stunden erhielt man 15 mg Polymerisat, Fp.: $251 - 258^\circ\text{C}$.

3. 106,0 mg IPA, 5,3 mg Bz_2O_2 in 4 ml Toluol gaben bei 100°C und 169,5 Stunden Polymerisationsdauer 14 mg Polymeres, Fp.: $268 - 275^\circ\text{C}$.

4. 125,3 mg IPA, 1,7 mg ABN in 4 ml Benzol bei 70°C und 169,5 Stunden erbrachten 8 mg polymeres IPA mit Fp.: $250 - 255^\circ\text{C}$.

5. Aus 107,8 mg IPA, 3,1 mg ABN in 3 ml Toluol bei 80°C und 169,5 Stunden erhielt man 16 mg Polymerisat, Fp.: $255 - 260^\circ\text{C}$.

6. 112,6 mg IPA, 5,8 mg ABN in 3 ml Toluol bei 90°C und 169,5 Stunden gaben 20,1 mg Polymeres, Fp.: $248 - 255^\circ\text{C}$.

7. 101,9 mg IPA, 4,9 mg Bz_2O_2 in 4 ml n-Butanol wurden bei 100°C 153 Stunden polymerisiert. Man erhielt nach Umfällen 16,2 mg Polymerisat. Gleiche Ansätze wurden 170 Stunden und 224,5 Stunden polymerisiert, wobei in beiden Fällen etwa 17 % Polymeres gewonnen wurden.

8. 103,6 mg IPA, 4,9 mg ABN in 4 ml n-Butanol wurden 154 Stunden bei 100°C polymerisiert; Ausbeute 30 mg Polymerisat. Bei einer Polymerisationsdauer von 174 Stunden betrug die Ausbeute 28 mg, bei 227 Stunden 30 mg; Fp.: $255 - 265^\circ\text{C}$.

9. 118,7 mg IPA und 5 mg Bz_2O_2 wurden in der Schmelze bei 140°C 170 Stunden polymerisiert; Ausbeute 17 mg, bei 165°C wurden 27 % und bei 200°C 20 % Polymeres erhalten, Fp.: $233 - 237^\circ\text{C}$.

10. 50,2 mg IPA wurden in 50 ml Äthylbromid gelöst und in Gegenwart von 5 mg Bortrifluorid-Ätherat bei -30°C 60 Stunden polymerisiert. Nach Eingießen in Methanol wurde weniger als 5 % Polymeres erhalten. Durch Erniedrigung der Polymerisationstemperatur auf -60 und -80°C konnte die Ausbeute geringfügig gesteigert werden.
11. 47,2 mg IPA, 6 mg Zinn(IV)chlorid in 50 ml Nitromethan ergaben bei -60°C lediglich Spuren ($< 5\%$) Polymerisat.
12. Aus 49,8 mg IPA, 5 mg Bortrifluorid-Ätherat in 50 ml Chloroform bei -80°C erhielt man Spuren Polymerisat.

Die Polymerisate sind löslich in Aromaten, Aceton, Pyridin, Dioxan und dgl. Mit alkalischer Dithionit-Lösung gehen sie langsam mit roter Farbe in Lösung. In den IR-Spektren der IPA-Homopolymeren fehlt die Vinyl-Valenzschwingung bei 1629 cm^{-1} .

5.2.62 Homopolymerisation des 2-Isopropenyl-9.10-diacetoxanthracens (Diacetat)

1. 107,7 mg Diacetat, 5,0 mg Bz_2O_2 in 5 ml Benzol erbrachten nach 100 Stunden Polymerisation bei 100°C 10 mg Polymeres, Fp.: $70 - 73^{\circ}\text{C}$.
2. 113,4 mg Diacetat, 4,8 mg ABN in 5 ml Benzol gaben unter gleichen Bedingungen 14 mg Polymerisat, Fp.: $75 - 79^{\circ}\text{C}$.
3. 106,5 mg Diacetat, 5,2 mg Bz_2O_2 in 5 ml Toluol wurden 120 Stunden bei 130°C polymerisiert; Ausbeute 15 mg Polymeres mit Fp.: $75 - 80^{\circ}\text{C}$.
4. 137,3 mg Diacetat, 3,1 mg Bz_2O_2 wurden 90 Stunden in der Schmelze bei 220°C umgesetzt; Ausbeute 37 mg, Fp.: $69 - 75^{\circ}\text{C}$.
5. 128,9 mg Diacetat, 6,0 mg Bz_2O_2 ergaben nach 90stündiger Polymerisation bei 240°C 30 mg Polymerisat, Fp.: $64 - 72^{\circ}\text{C}$.

6. 47,2 mg Diacetat in 70 ml Nitromethan wurden mit 6 mg Bortrifluorid-Ätherat bei -80°C polymerisiert. Es entstand nach Eingießen in Methanol kein Polymeres. Der Versuch wurde mit Chloroform und Äthylbromid als Lösungsmittel bei Temperaturen von -30° , -60° und -80°C wiederholt, wobei das gleiche Ergebnis erhalten wurde.

Das Polymerisat nach 4. wurde 10 Stunden mit methanolischer Kalilauge am Rückfluß gekocht. Nach Ausfällen, Waschen mit Wasser und Methanol und Trocknen zeigten sich im IR-Spektrum sowohl die Banden des Anthrachinons als auch des Diacetats, was darauf hindeutet, daß die Verseifung am Polymeren nicht quantitativ verläuft.

5.2.63 Homopolymerisation des 2-Isopropenyl-9.10-dimethoxyanthracens (Dimethyläther)

1. 116,1 mg Dimethyläther, 6,3 mg ABN in 5 ml Benzol wurden 120 Stunden bei 80°C polymerisiert. Man erhielt 12 mg Polymerisat, FP.: $150 - 160^{\circ}\text{C}$.

2. 109,3 mg Dimethyläther, 5,5 mg Bz_2O_2 in 5 ml Benzol ergaben nach 120 Stunden Polymerisation bei 100°C 17 mg Polymeres, Fp.: $135 - 140^{\circ}\text{C}$.

3. 110,4 mg Dimethyläther, 5,9 mg Bz_2O_2 in 5 ml Benzol wurden 120 Stunden bei 140°C polymerisiert; Ausbeute 22 mg, Fp.: $130 - 140^{\circ}\text{C}$.

4. 120,6 mg Dimethyläther, 5,8 mg Bz_2O_2 wurden 100 Stunden bei 140°C in der Schmelze polymerisiert; Ausbeute 24,1 mg, Fp.: $145 - 169^{\circ}\text{C}$.

5. 115,7 mg Dimethyläther, 4,5 mg Bz_2O_2 wurden 100 Stunden bei 160°C in der Schmelze umgesetzt. Man erhielt 44,0 mg Polymerisat mit Fp.: $140 - 150^{\circ}\text{C}$.

6. 48,8 mg Dimethyläther in 50 ml Chloroform ergaben mit 6 mg Zinn(IV)chlorid bei -30°C 4 mg Polymeres. Bei -60°C wurden 7 %, bei -80°C 10 % erhalten.

7. 58,2 mg Dimethyläther in 50 ml Äthylbromid wurden mit

5 mg Bortrifluorid-Ätherat 65 Stunden bei -60°C polymerisiert; Ausbeute 6 mg, bei -80°C erhielt man 13 % Polymeres.

8. 126,2 mg Dimethyläther wurden in 20 ml gereinigtem Tetrahydrofuran gelöst und mit einem aliquoten Teil einer ätherischen Initiator-Stammlösung, die 5 % Initiator enthielt, bei 20°C 42 Stunden polymerisiert. Nach Fällern mit Methanol wurden folgende Ausbeuten an Polymerisat erhalten:

<u>Initiator (äther. Lösung)</u>	<u>Polymerisatausbeute (Gew.-%)</u>
1,15 m Butyllithium	30
0,86 m Phenyllithium	36
0,59 m Methylmagnesiumbromid	27
0,94 m Phenylmagnesiumbromid	23

25 mg Poly(2-isopropenyl-9.10-dimethoxy-anthracen) wurden in 10 ml HBr-Eisessig 10 Stunden am Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, mit 5 proz. NaHCO_3 -Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Man erhielt ein blaßgelbes Polymeres, das mit Dithionit verkupbar war. Das IR-Spektrum entsprach dem des Poly-(2-isopropenylanthrachinons).

5.2.64 Copolymerisation des 2-Isopropenylanthrachinons

5.2.641 Unvernetzte Copolymerisate

1. 105,7 mg IPA, 100,1 mg frisch dest. Styrol und 2,3 mg Bz_2O_2 wurden 90 Stunden bei 100°C polymerisiert. Man erhielt nach Umfällen aus Benzol/Methanol 130,8 mg eines blaßgelben Polymeren mit Fp.: $241 - 245^{\circ}\text{C}$. Nach weiterem zweimaligem Umfällen aus Benzol/Methanol wurde das IR-Spektrum aufgenommen, in dem deutlich die Carbonylbande des IPA bei 1681 cm^{-1} auftrat.

2. 111,3 mg IPA, 95,7 mg Styrol und 3,0 mg Bz_2O_2 wurden in 3 ml n-Butanol 90 Stunden bei 100°C polymerisiert. Ausbeute nach Umfällen aus Benzol/Methanol 125,6 mg Copolymerisat, Fp.: $243 - 247^{\circ}\text{C}$.

3. 99,8 mg IPA, 101 mg Styrol und 2,9 mg Bz_2O_2 wurden in 3 ml Toluol 90 Stunden bei 100°C polymerisiert. Nach der Aufarbeitung erhielt man 119,6 mg Copolymerisat.

4. 102,1 mg IPA, 212,8 mg Methacrylsäure und 3,5 mg Bz_2O_2 ergaben nach 90stündiger Polymerisation bei 100°C 250,7 mg Copolymerisat. Das Produkt löste sich in Natronlauge und konnte durch Ansäuern wieder ausgefällt werden.

5. 115,0 mg IPA, 130,3 mg α -Methylstyrol und 4,6 mg Bz_2O_2 ergaben nach 100 Stunden bei 80°C kein Polymerisat. Mit Bz_2O_2 bei 60°C sowie ABN bei 60 und 80°C trat gleichfalls keine Polymerisation ein.

6. 87,7 mg IPA und 190,4 mg α -Methylstyrol wurden in 50 ml Äthylbromid gelöst und auf -30°C abgekühlt. Unter Schütteln wurde 2 Minuten lang BF_3 eingeblasen. Nach 15 Minuten wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der Rückstand durch dreimaliges Umfällen aus Toluol/Methanol gereinigt. Ausbeute 132,1 mg Polymerisat. Im IR-Spektrum traten keine Banden des IPA auf. Das gleiche Ergebnis wurde bei Polymerisation bei -60°C erhalten.

7. 93,8 mg IPA und 179,0 mg α -Methylstyrol wurden in 50 ml Äthylbromid bei -30°C mit 10 mg Bortrifluorid-Ätherat polymerisiert. Nach Aufarbeitung wie unter 6. erhielt man 155,1 mg Polymeres, das nach dem IR-Spektrum praktisch nur aus Poly(α -methylstyrol) bestand. Polymerisation bei -60°C veränderte das Ergebnis nicht.

5.2.642 Vernetzte Copolymerisate

1. 170,6 mg IPA, 20,3 mg DIB und 4,6 mg ABN wurden bei 100°C 100 Stunden polymerisiert. Das feste Polymere war benzollöslich; Ausbeute nach Umfällen aus Benzol/Methanol 62,3 mg.

2. 181,6 mg IPA, 25,7 mg DIB und 6,3 mg Bz_2O_2 ergaben nach 100stündiger Polymerisation bei 120°C 81,2 mg benzol-lösliches Polymerisat, Fp.: $132 - 136^\circ\text{C}$.

3. 75,4 mg IPA und 22,8 mg DIB wurden in 50 ml Äthylbromid bei -30°C mit 15 mg Bortrifluorid-Ätherat 30 Stunden polymerisiert. Man erhielt 32,1 mg benzollösliches Polymerisat.
4. 57,8 mg IPA und 10,1 mg DIB wurden in 50 ml Nitromethan bei -30°C mit BF_3 umgesetzt. Nach Aufarbeitung 25,0 mg benzollösliches Copolymerisat.
5. 109,1 mg IPA, 324,7 mg α -Methylstyrol, 46,3 mg DIB und 16,3 mg ABN wurden bei 80°C 120 Stunden polymerisiert. Man erhielt ein zähflüssiges Produkt, aus dem durch Umfällen aus Benzol/Methanol 67,8 mg benzollösliches Copolymerisat isoliert wurden.
6. 113,2 mg IPA, 289,7 mg α -Methylstyrol, 107,2 mg DVB und 19,8 mg Bz_2O_2 wurden 120 Stunden bei 100°C polymerisiert. Aus dem zähflüssigen Produkt wurden nach der Umfällung 183,3 mg Copolymerisat erhalten.
7. 101,0 mg IPA, 100,9 mg Styrol, 26,8 mg DIB und 5,1 mg Bz_2O_2 gaben nach 120 Stunden Polymerisation bei 100°C ein festes, jedoch benzollösliches Copolymerisat.
8. 127,0 mg IPA, 131,0 mg DVB und 5,3 mg Bz_2O_2 wurden 160 Stunden bei 130°C polymerisiert. Man erhielt ein festes in organischen Lösungsmitteln unlösliches, unschmelzbares Copolymerisat.
9. Aus 207,3 mg IPA, 146,8 mg Styrol und 29,9 mg DVB wurde nach 160 Stunden Polymerisation bei 130°C ein festes, unlösliches Polymerisat erhalten. Nach Zerkleinerung und Extraktion unumgesetzten Anthrachinons mit Benzol wurden 191,0 mg Copolymeres isoliert.
10. 101,6 mg IPA, 90,2 mg α -Methylstyrol, 122,4 mg Styrol, 42,8 mg DVB und 7,6 mg Bz_2O_2 wurden 100 Stunden bei 120°C polymerisiert. Man erhielt ein zähflüssiges, bei Raumtemperatur weiches, klebriges Copolymerisat. Nach Umfällen aus Benzol/Methanol 163,2 mg.
11. 208,7 mg IPA, 163,4 mg Methacrylsäure und 75,8 mg DVB wurden mit 6,8 mg Bz_2O_2 bei 130°C 107 Stunden poly-

merisiert. Es resultierte ein festes benzolunlösliches Copolymerisat.

5.2.65 Copolymerisation von 2-Isopropenylanthrachinon mit Styrol und DVB bzw. Methacrylsäure und DVB

1. Beispiel: 250,0 mg IPA, 50,5 mg DVB und 177,1 mg Styrol wurden in Gegenwart von 9,5 mg Bz_2O_2 113 Stunden bei 90°C polymerisiert. 453,5 mg des Copolymerisats wurden 10 Stunden mit Benzol extrahiert, dann bei 80°C im Vakuumtrockenschrank 24 Stunden getrocknet und ausgewogen; Ausbeute 344,3 mg, d.s. 72 %.

2. Beispiel: 207,0 mg IPA, 94,5 mg DVB, 367,4 mg Methacrylsäure und 10,1 mg Bz_2O_2 wurden 120 Stunden bei 130°C polymerisiert. Nach Extraktion und Trocknung erhielt man 84 % vernetztes Copolymerisat.

5.2.66 Schwammpolymerisate

Die Polymerisationen wurden wie üblich durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 18 zusammengefaßt.

Bestimmung des Cyclohexan-Aufnahmevermögens:

Eine abgewogene grobstückige Probe des mit Methanol extrahierten und dann i. Vak. bei Raumtemperatur getrockneten Copolymerisats wurde 1 Stunde unter Cyclohexan aufbewahrt. Die Stücke wurden dann rasch oberflächlich mit hartem Filtrierpapier getrocknet und sofort in ein dicht schließendes Wägegläschen gebracht und ausgewogen. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung lag bei ± 10 %.

5.2.67 Perlpolymerisate

Beispiel (Redoxharz R3): In einen 500 ml fassenden, konischen Kolben mit planem Boden, der mit einer Zuleitung für Stickstoff, einem mechanischen Rührer mit Quecksilberdichtung, einem Rückflußkühler und einem ver-

schließbaren Einfüllstutzen versehen war, wurden 100 ml einer 0,1 Gew.-% Polyvinylalkohol und 10 Gew.-% Natriumchlorid enthaltenden Dispergierlösung gegeben. Man erwärmte unter Rühren die Lösung auf 80°C.

2,5 g IPA, 4,73 g Styrol, 1,06 g DVB wurden gemischt, schnell auf 80°C gebracht und ineinander gelöst. Man gab einen Teil des Monomerengemisches in das Gefäß. In dem Rest wurden 0,16 g Bz_2O_2 gelöst, worauf dieser gleichfalls in den Kolben gefüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die Tröpfchen einen Durchmesser von etwa 0,2 bis 0,5 mm hatten.

Man polymerisierte 24 Stunden bei 80°C und weitere 50 Stunden bei 100°C. Nach dem Abkühlen filtrierte man ab, wusch das Perlpolymerisat mit Methanol und trocknete. Die Perlen wurden von unregelmäßig geformten Polymerisat mechanisch getrennt und auf eine Fraktion von 0,1 bis 0,5 mm ausgesiebt. Diese wurden mit Benzol extrahiert und getrocknet. Ausbeute 5,4 g Perlpolymerisat.

Tab. 18: Schwammpolymerisate

A. Vernetzte Styrol-Copolymerisate

a) 66 Mol-% IPA, 25 Mol-% DVB, 9 Mol-% Styrol; 2,5 % Bz_2O_2 ; 130°C, 120 Stunden

Versuch Nr.	Comono- mere		Benzin ¹⁾		BuAc ²⁾		Bu-Äther ³⁾		Nicht- löser		Aufnahme		Bemerkungen
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	
1	370	110	-	-	-	-	-	30	1	1	-	-	teilweise schwammähnlich
2	370	150	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	
3	370	185	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	
4	430	-	130	-	-	-	-	30	3	3	-	-	teilweise schwammähnlich
5	430	-	170	-	-	-	-	40	-	-	-	-	
6	430	-	215	-	-	-	-	50	-	-	-	-	
7	400	-	-	120	-	-	-	30	5	5	-	-	teilweise schwammähnlich
8	400	-	-	160	-	-	-	40	-	-	-	-	
9	400	-	-	200	-	-	-	50	-	-	-	-	

b) 50 Mol-% IPA; 2,5 % Bz_2O_2 ; 130°C, 120 Stunden

Versuch Nr.	Comono- mere		Benzin ¹⁾		Ver- netzer		Undecyl- alkohol		Me ₂ SO		Nicht- löser		Aufnahme		Bemerkungen
	mg	mg	mg	mg	Mol-%	Mol-%	mg	mg	mg	mg	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	
10	380	18	145	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	Nr. 10 bis 15 keine
11	380	18	185	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	Schwämme, uneinheit-
12	380	18	220	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	lich, offensichtlich
13	385	22	150	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	Fällungspolymerisate
15	385	22	190	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	
16	380	14	-	190	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	Nr. 16 bis 20 schwamm-
17	380	14	-	265	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	ähnlich, aber unein-
18	380	18	-	190	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	heitlich
19	380	18	-	265	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	
20	385	22	-	190	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	

Tab. 18 b) Fortsetzung

Comono-									
Versuch mere									
Nr.	mg	Mol-%	Vernetzer Benzin ¹⁾ mg	Undecyl- ¹⁾ alkohol mg	Undecyl-Me ₂ SO ⁴⁾ mg	Nicht-löser Gew.-%	$\langle \eta \rangle$ -Aufnahme Gew.-%	Bemerkungen	
21	385	22	-	290	10	75	11		
22	385	22	-	290	20	75	-		glasig
23	385	22	-	290	40	75	-		glasig
24	385	22	-	190	20	50	46		
25	385	22	-	190	40	50	26		
26	385	22	-	190	60	50	-		glasig
c) 33 Mol-% IPA; 2,5 % Bz ₂ O ₂ , 130°C, 120 Stunden									
Comono-									
Versuch mere									
Nr.	mg	Mol-%	Vernetzer Benzin ¹⁾ mg	Undecyl- ¹⁾ alkohol mg	Nicht-löser Gew.-%	$\langle \eta \rangle$ -Aufnahme Gew.-%	Bemerkungen		
27	1000	13,5	300	-	30	3			schwammähnlich
28	1000	13,5	400	-	40	-			zu viel Lösungsmittel
29	1000	13,5	500	-	50	-			zu viel Lösungsmittel
30	550	20	140	-	25	-			glasig
31	550	20	190	-	35	28			
32	550	20	250	-	45	36			
33	510	22	300	-	60	78			
34	510	22	400	-	80	-			glasig
35	1000	13,5	-	400	40	-			teilweise trüb, uneinheitlich
36	1000	13,5	-	700	70	42			
37	550	20	-	330	60	15			
38	550	20	-	440	80	59			

d) 16,6 Mol-% IPA; 2,5 % Bz₂O₂, 90°C, 120 Stunden

Versuch Nr.	Comono- mere mg	Vernetzer Mol-%	Octyl- alkohol mg	NichtlÖser Gew.-%	$\langle H \rangle$ - Aufnahme Gew.-%	Bemerkungen
39	450	14	315	70	92	Nr. 39 bis 42 sind Schwämme guter mechanischer Beständigkeit
40	420	18	295	70	82	
41	420	18	380	90	125	
42	465	25	350	75	120	

e) 9 Mol-% IPA; 2,5 % Bz₂O₂, 90°C, 120 Stunden

Versuch Nr.	Comono- mere mg	Vernetzer Mol-%	Undecyl- alkohol mg	NichtlÖser Gew.-%	$\langle H \rangle$ - Aufnahme Gew.-%	Bemerkungen
43	1580	18	1100	70	120	Nr. 43 bis 45 sind Schwämme mit guter mecha- nischer Stabilität
44	735	25	590	80	220	
45	735	25	735	100	245	

B. Vernetzte Methacrylsäure-Copolymerisate

16,6 Mol-% IPA; 2,5 % Bz₂O₂, 130°C, 120 Stunden

Versuch Nr.	Comono- mere mg	Vernetzer Mol-%	Octyl- Benzin ¹⁾ mg	Octyl- alkohol mg	NichtlÖser Gew.-%	$\langle H \rangle$ - Aufnahme Gew.-%	Bemerkungen
46	850	18	-	600	70	-	glasig zu viel Lösungsmittel
47	850	18	-	760	90	-	
48	850	18	380	-	45	70	zu viel Lösungsmittel
49	850	18	510	-	60	85	
50	850	18	600	-	70	-	

1) Fraktion 140 bis 180°C

2) n-Butylacetat, 10 Gew.-% n-Butanol enthaltend

3) n-Butyläther

4) Dimethylsulfoxid

5.2.7 Redoxharze auf Basis von 2-Isopropenylanthrachinon

5.2.71 Darstellung der Harze

Die in Tab. 19 (S.80) angegebenen Ansatzmengen wurden nach den vorbeschriebenen Verfahren polymerisiert, aufgearbeitet und auf 0,1 bis 0,5 mm ausgesiebt. Für Vergleichszwecke wurde nach G.MANECKE und W.STORCK (55) ein Vergleichsharz auf Basis von 2-Vinylanthrachinon dargestellt.

Für die Schwammpolymeren wurden folgende Cyclohexan-Aufnahmen bestimmt:

R1 46 Gew.-%, R2 66 Gew.-%, R4 110 Gew.-%,
R6 105 Gew.-%, R8 70 Gew.-%.

5.2.72 Sulfonierung

Die Sulfonierung der Redoxharze R1 bis R6 und RV wurde wie im Kapitel 5.1.32 beschrieben durchgeführt. Nach der Verseifung der Sulfochloridgruppen und Waschen mit Wasser wurden die Harze naß auf 0,2 bis 0,5 mm Teilchengröße ausgesiebt.

Tab. 20: Sulfonierungsansätze

Harz Nr.	Harzmenge g	Dichloräthan ml	Dichloräthan + ClSO_3H ml
R1	3,61	35	3,5 + 10,5
R2	4,37	45	4,5 + 13,5
R3	8,02	80	8,0 + 24,0
R4	5,98	60	6,0 + 18,0
R5	7,32	75	7,5 + 22,0
R6	12,80	125	12,5 + 37,0
RV	9,79	100	10,0 + 29,0

5.2.73 Konditionierung

Die Harze wurden auf G3-Fritten mit 200 ml 2n Salzsäure, mit Wasser und mit 200 ml 2n Natronlauge behandelt. In der Na^+ -Form wurden sie in Säulen gefüllt und unter Stickstoff mit alkalischer NaBH_4 -Lösung reduziert. Die Reduktionslösung wurde solange aufgegeben, bis das Eluat farb-

Tab. 19: Polymerisationsansätze

Nr.	Harz IPA	1) Styrol	MAS ²⁾	DVB ³⁾	Bz ₂ O ₂	Undecyl- alkohol	Octyl- alkohol	Benzin ⁴⁾	Zeit Std.	Temp. °C	Dispergier- mittel	5)
	g	g	g	g	g	g	g	g			ml	
R1	2,50	0,20	-	1,18	0,10	2,0 ⁶⁾	-	-	150	130	-	
R2	2,50	0,97	-	1,50	0,13	3,8	-	-	172	130	-	
R3	2,50	4,73	-	1,06	0,16	-	-	-	24	80	-	
R4	5,00	5,31	-	7,09	0,25	-	12,5	-	+50	100	100	
R5	2,50	8,91	-	2,08	0,13	-	-	-	24	75	150	
R6	2,50	6,07	-	6,50	0,15	10,5	-	-	+24	100	100	
R7	2,50	-	4,08	0,85	0,15	-	-	-	+4	65	100	
R8	2,50	-	3,34	2,55	0,16	-	-	-	24	100	100	
RV	3,91 ⁷⁾	2,78	-	0,95	-	-	-	3,77	150	90	-	
									216	130	-	
									150	140	-	

1) Isopropenylanthracinon

2) Methacrylsäure

3) 55 Gew.-% Divinylbenzol, Rest Äthylstyrol

4) Fraktion 140 bis 180°C

5) 0,1 Gew.-% Polyvinylalkohol, 10 Gew.-% NaCl enthaltend

6) + 0,20 g Dimethylsulfoxid

7) 2-Vinylanthracinon anstelle von 2-Isopropenylanthracinon

los ablief. Man wusch hierauf mit sauerstofffreiem Wasser zur Entfernung überschüssigen Reduktionsmittels und oxydierte anschließend mit 2n Fe(III) in 2n Schwefelsäure. Die Harze wurden mit 2n Salzsäure wieder in die H^+ -Form überführt, mit sauerstofffreiem Wasser neutral gewaschen und erneut reduziert. Dieser Zyklus wurde insgesamt dreimal wiederholt. Abschließend behandelte man die Harze mit halbkonz. Salzsäure zur restlosen Entfernung von Schwermetallen und wusch mit tridest. Wasser neutral. Die Harze wurden in der K^+ -Form aufbewahrt und gelagert.

5.2.74 Austauschkapazität

Abgewogene Harzproben bekannten Trockengewichts wurden zunächst mit 2n Schwefelsäure in die H^+ -Form überführt und neutral gewaschen.

Die Bestimmung der Kapazität der sulfonierten Redoxharze R1 bis R6 und RV wurde durch Neutralsalzsäure mit 2n KCl nach der auf Seite 64 (Kap. 5.1.33) beschriebenen Methode durchgeführt.

Im Falle der Methacrylsäure-Redoxharze R7 und R8 wurden die Proben in 100 ml eingestellte 2n Natronlauge, die 5 Gew.-% Natriumchlorid enthielt, gegeben und nach Einstellung des Gleichgewichts 20 ml dieser Lösung gegen 1n Schwefelsäure gegen Methylrot titriert. Aus der Abnahme der OH^- -Konzentration und dem Gewicht der Probe wurde die Kapazität ermittelt und auf 1 g Trockenharz umgerechnet. Die Austauschkapazitäts-Werte der Redoxharze sind in Tab. 10 angegeben.

5.2.75 Redoxkapazität

Eine abgewogene Probe des Harzes mit bekanntem Trockengewicht (K^+ -Form) wurde in eine am Rande gelochte G1-Fritte gegeben und mit 100 mg Natriumborhydrid in 20 ml 1n KOH unter Stickstoff 48 Stunden vorreduziert. Man wusch rasch mit sauerstofffreiem Wasser und 2n Schwefel-

säure, nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels mit Wasser und 2n KOH. Das Frittenglas wurde in ein bauchiges Gefäß gestellt und nochmals mit 100 mg Natriumborhydrid in 20 ml 1 n KOH unter Stickstoff quantitativ reduziert. Aus einem aufgesetzten Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr wurde unter Stickstoff 20 ml 2n Schwefelsäure zugetropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurden unter Kohlendioxid 20 ml 0,1m $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in 2n Schwefelsäure zugefügt. Tropftrichter und Gasspülung wurden entfernt und das Gefäß dicht verschlossen. Am anderen Tag wurde unter Kohlendioxid das Harz mit sauerstofffreier 2n Schwefelsäure gewaschen und die Oxydation in 20 ml 0,1m $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in einem einfachen, mit Gummistopfen verschließbaren Standgefäß fortgeführt. Die bei der Oxydation des Harzes gebildeten Fe(II)-Mengen wurden permanganometrisch titriert. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis keine Fe(II)-Ionen mehr nachgewiesen werden konnten. Die aus der Gesamtmenge an gebildetem Fe(II) und dem Gewicht der Probe sich ergebende Kapazität wurde auf 1 g Trockenharz umgerechnet. Die Redoxkapazitätswerte sind in Tab.10 angegeben.

5.2.76 Potentiometrische Titration

Eine Harzprobe (K^+ -Form) bekannten Trockengewichts und damit bekannter Redoxkapazität wurde zunächst in einem Becherglas mit 50 mg Natriumborhydrid in 20 ml 1n KOH unter Stickstoff 48 Stunden vorreduziert. 10 ml der überstehenden Lösung wurden abgesaugt und das Harz mit der restlichen Lösung sowie weiteren 20 ml 1n KOH und 25 mg Borhydrid, 25 ml Wasser und 1 ml $5 \cdot 10^{-3}$ molarer Anthrachinon-2-sulfonsäure in 0,05n Schwefelsäure in die Meßapparatur gespült. Die Meßstelle bestand aus einem ummantelten Gefäß mit planem Boden, das wegen der besseren Fettfreihaltung 6 Kernschliffe sowie einen Thermometerhülsen-Schliff im Mantel trug. Das Gefäß wurde während der Reduktion und der Titration mit Reinstickstoff ge-

spült, der bei 200°C über einen Kupferkontakt BTS der Firma BASF (68) geleitet und von dort über einen mit sauerstofffreiem Wasser beschickten Befeuchter geschickt wurde.

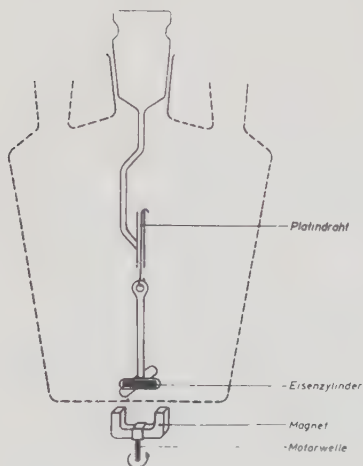


Abb. 13: Hängender
Magnetrührer

Die Harzsuspension wurde mit einem hängenden Magnetrührer (Abb. 13) gerührt, der durch seine Konstruktion ein Zermahlen der Harzkörner vermied.

Nach 48 Stunden wurden 43 ml 3n Schwefelsäure in die Meßapparatur gespült, wobei ein kräftiger Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet wurde, um den gebildeten Wasserstoff aus der Lösung zu treiben. Man titrierte mit 0,1 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 1n Schwefelsäure. Das an zwei blanken Pt-Elektroden von zusammen 2 cm^2 Oberfläche gegen eine

gesättigte Kalomelelektrode sich einstellende Redoxpotential wurde mit Hilfe eines Gleichstrom-Meßverstärkers der Firma KNICK (Typ 4 C) bei 20°C gemessen. Es wurde als konstant angesehen, wenn es innerhalb von 8 Stunden um nicht mehr als 2 mV abfiel.

Zur Ermittlung des bei 50 % Oxydation des Harzes herrschenden pH-Wertes wurden in einem Paralleiversuch die gleichen Lösungen in gleichen Mengen zusammengefügt, die zur 50 proz. Oxydation erforderliche Menge $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung zugegeben und das pH mit einer Glaselektrode gemessen. Für die gesättigte Kalomelelektrode bei 20°C wurde der Wert 247,6 mV (69) eingesetzt.

Bei der direkten Bestimmung der Mittelpunktpotentiale verfuhr man im wesentlichen wie oben angegeben, mit der

Ausnahme, daß die zur 50 proz. Oxydation erforderliche Titriermittelmenge, die sich aus der Redoxkapazität und dem Trockengewicht der Probe ergab, innerhalb von 10 Stunden zugetropft wurde und das sich einstellende Potential (Mittelpunktpotential) sowie das pH der Lösung gemessen wurde.

5.2.77 Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die gleiche Apparatur wie bei der Titration verwendet.

0,5 mÄq. Redoxharz wurden in einem Becherglas mit 50 mg Natriumborhydrid in 20 ml 1nKOH unter Stickstoff 48 Stunden vorreduziert. Man entfernte 10 ml der Lösung und spülte das Harz mit dem Rest der Lösung und weiteren 20 ml 1n KOH mit 50 mg Natriumborhydrid, 25 ml sauerstoff-freiem Wasser - und sofern in Gegenwart eines Potential-vermittlers gearbeitet wurde - 0,002 mÄq. Anthrachinon-2-sulfonsäure in die Meßapparatur. Es wurde weitere 48 Stunden unter Stickstoff reduziert, dann 43 ml 3n Schwefelsäure zugefügt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung gab man unter Rühren 0,05 mÄq. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung zu und wartete die Potentialgleichgewichtseinstellung ab. Dann wurden weitere 0,05 mÄq. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung zugegeben und die zeitliche Änderung des Potentials der auf 20°C temperierten Lösung an zwei blanken Pt-Elektroden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode mit einem KNICK-Gleichstrom-Meßverstärker in Verbindung mit einem Punktschreiber der Firma HAKTMANN & BRAUN gemessen.

5.2.78 Messung des Abbaus der Redoxharze

Die Harze wurden in Säulen gefüllt, mit 2n Schwefelsäure in die H^+ -Form überführt und mit dest. Wasser neutral gewaschen, bevor sie den eigentlichen Abbaubersuchen unterworfen wurden. Die Quellungswerte für die Gelharze R3, R5, R7 und RV wurden nach dem im Kapitel 5.1.34 beschriebenen Verfahren bestimmt.

1. Abbauversuch:

Die Harze wurden mit 1n KOH in die K^+ -Form überführt und mit 1 proz. Natriumborhydrid in 1n KOH unter Stickstoff reduziert. Sie wurden anschließend mit sauerstofffreiem Wasser neutral gewaschen und mit ausgekochter 2n Schwefelsäure behandelt, bevor sie mit 0,1 m $NH_4Fe(SO_4)_2$ in 2n Schwefelsäure wieder aufoxydiert wurden. Das überschüssige Oxydationsmittel wurde durch Waschen mit Wasser, 2n Schwefelsäure und nochmals Wasser bis zur neutralen Reaktion herausgewaschen, worauf der nächste Zyklus in der oben angegebenen Weise durchgeführt wurde.

2. Abbauversuch:

Die in der K^+ -Form vorliegenden Harze wurden mit 1 proz. Natriumborhydrid in 1n KOH unter Stickstoff reduziert, mit 1n KOH reduktionsmittelfrei gewaschen (Permanganatprobe) und anschließend mit 3 proz. Wasserstoffperoxid in 1n KOH wieder aufoxydiert. Das überschüssige Oxydationsmittel wurde mit 1n KOH entfernt, bevor der nächste Zyklus durchgeführt wurde.

3. Abbauversuch:

Die Harze wurden mit 1n KOH in die K^+ -Form überführt und mit 1 proz. Natriumborhydrid in 1n KOH unter Stickstoff reduziert. Sie wurden anschließend mit sauerstofffreiem Wasser, ausgekochter 2n Schwefelsäure und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, bevor sie mit 3 proz. Wasserstoffperoxid in 2n Schwefelsäure aufoxydiert wurden. Man wusch die Harze mit Wasser oxydationsmittelfrei und führte anschließend den nächsten Redoxzyklus durch.

Bei allen drei Beständigkeitsprüfungen wurden den Harzen R1, R3 und RV nach jeweils 4, 8 und 12 Redoxzyklen Proben entnommen. Die Proben des Harzes R1 wurden mit 2n Schwefelsäure in die H^+ -Form gebracht, mit Wasser neutral gewaschen, sodann deren Austausch- und Redoxkapazitäten

nach den vorbeschriebenen Verfahren bestimmt. Die Proben der Harze R3 und RV wurden nach Überführung in die H^+ -Form und Neutralwaschen Quellungsmessungen unterworfen.

Nach insgesamt 16 Redoxzyklen wurden für die Gelharze R3, R5, R7 und RV die Quellungen und für alle Redoxharze die Austausch- und Redoxkapazitäten gemessen.

6. L I T E R A T U R

- 1) FARBENFABRIKEN BAYER AG.(Erf. H.LAUTH) DBP. 972 626
(1944); C. 1960, 8640
- 2) H.G.CASSIDY, J.Amer.Chem.Soc. 71 (1949) 402
- 3) G.MANECKE, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.
Chem. 57 (1953) 189
- 4) G.MANECKE u. CH.BAHR, Naturwissenschaften 44 (1957)
260; Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.
Chem. 62 (1958) 311; CH.BAHR, Dissertation,
Berlin 1958
- 5) S.E.HUNT u. A.S.LINDSEY, J.Chem.Soc. (London) 1962,
4550
- 6) G.IZORET, C.R.hebd. Séances Acad.Sci.253 (1961) 274
- 7) A.A.BERLIN u.N.G.MATVEEVA, Izvest.Akad.Nauk.S.S.S.R.,
Otdel.Khim.Nauk 1959, 2260; C.A.54, 10946 d
- 8) V.P.PARINI, Z.S.KAZAKOVA, M.N.OKOROKOVA u.A.A.BERLIN,
Vysokomolekul. Soedin. 4, (1962) 510;
C.A. 57, 16852 b
- 9) N.N.SEMENOV, J.Polymer Sci. 55 (1961) 588
- 10) I.H.UPPDEGRAFF u. H.G.CASSIDY, J.Amer.Chem.Soc. 71
(1949) 407
- 11) A.ETIENNE, G.IZORET u.F.MORITZ, C.R.hebd.Séances
Acad. Sci. 249 (1959) 708
- 12) M.FERNANDEZ-REFOJO, YUE-LIANG PAN, K.A.KUN u. H.G.
CASSIDY, J.org.Chem. 25 (1960) 416
- 13) G.MANECKE u.G.BOURWIEG, Makromol.Chem.99(1966) 175
- 14) G.MANECKE u.G.RAMLOW, Chem.Ber. (1967) im Druck
- 15) G.MANECKE u.W.STORCK, Makromol.Chem. 75 (1964) 159;
W.STORCK, Dissertation, Berlin 1963
- 16) M.L.B.RAO, B.MUKERJEE u. S.E.PALIT, Chem. and Ind.
1961, 145
- 17) B.SANSONI, Dissertation, München 1956
- 18) W.KERN u.R.C.SCHULZ, Angew.Chem. 69 (1957) 153;
K.GUTTWEILER, Dissertation, Mainz 1957
- 19) K.A.KUN, J.Polymer Sci., Part A, 3 (1965) 1833

- 20) L.D.TAYLOR, J.appl.Polymer Sci. 6 (1962) 13
- 21) EASTMAN KODAK CO. (Erf. L.M.MINSK u. W.O.KENYON)
USA-Pat. 2 710 801; C.A.49, 13807 e
- 22) A.ETIENNE u. G.IZORET, C.R.hebd.Séances Acad.Sci.
252 (1961) 2111
- 23) G.IZORET, C.R.hebd.Séances Acad.Sci.254(1962) 671
- 24) G.MANECKE u.G.KOSZMEHL, Makromol.Chem.80(1964) 22
- 25) S.SINGER, Dissertation, Berlin 1963
- 26) R.K.QUISENBERRY, Diss.Abstr. 22 (1961) 76
- 27) K.A.KUN u.H.G.CASSIDY, J.org.Chem. 26 (1961) 3223;
J.Polymer Sci 56 (1962) 83
- 28) J.J.COLLINS, R.LITTRIO u.R.L.MARKUS, Ind.Engng.Chem.
49 (1957) 1843
- 29) G.MANECKE, K.CREUTZBURG u.J.KLAWITTER, Chem.Ber. 99
(1966) 2440
- 30) M.T.BOGERT u.C.E.HARRIS, J.Amer.Chem.Soc. 41 (1919)
1682
- 31) E.OTT, Ber.dtsch.chem.Ges. 61 (1928) 2122
- 32) R.H.BOUNDY u. R.F.BOYER, "Styrene, Its Polymers,
Copolymers and Derivatives", Reinhold Publish-
ing Corp., New York, 1952, S. 669
- 33) A.B.HERSBERGER, J.C.WEID u.R.G.HEILIGMANN, Ind.Engng.
Chem. 37 (1945) 1073
- 34) R.G.HEILIGMANN, J.Polymer Sci. 6 (1951) 155
- 35) S.OKAMURA, T.HIGASHIMURA u. Y.IMANISHI, Chem.High
Polymers (Japan) 16 (1959) 129, 165
- 36) G.G.LOWRY, J.Polymer Sci. 31 (1958) 187
- 37) HOFMEIER-WYVL, "Methoden der organischen Chemie",
Bd. XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961,
S. 101
- 38) A.DAVANKOV, I.SANTO u.P.LILO, Vysokomolekul.Soedin.
5 (1963) 233
- 39) A.DAVANKOV, I.SANTO u. P.LILO, Vysokomolekul.Soedin.
5 (1963) 44
- 40) siene (37) Bd. XIV/1, S. 99

- 41) siehe (37) Bd.XIV/1, S.416
- 42) ROHM & HAAS CO. (Erf. J.C.H.HWA) USA-Patent 2 891 916
C.A. 53, 22617 e
- 43) S.M.EFROS u. O.Y.BILIK, Trudy Leningrad.Teknol.Inst.
im. Lensoveta 43 (1957) 23; C.A. 52, 17897 b
- 44) F.HELFFERICH, "Ionenaustauscher", Bd.I, Verlag
Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1959, S.81
- 45) K.W.PEPPER, D.REICHENBERGER u.D.K.HALE, J.Chem.Soc.
(London) 1952, 3129
- 46) W.WOOD, J.phys.Chem. 61 (1957) 832
- 47) F.HABER u. P.WEISS, Proc.Roy.Soc.(London) Ser.A,
147 (1939) 233
- 48) H.G.POLJANSKI u.P.J.TULUPOV, Chem.Prumysl 13
(1963) 550
- 49) M.S.KARASCH u.H.C.BROWN, J.Amer.Chem.Soc. 61
(1939) 2142
- 50) R.CRIEGEE, "Oxydationen mit Bleitetraacetat" in
"Neuere Methoden der präparativen organischen
Chemie", Bd.I, 4.Aufl., Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstr., 1963, S. 21
- 51) I.G.FARBENINDUSTRIE (Erf.A.LÜTTRINGHAUS u.F.KÄGER)
Dtsch Reichs-Pat.499 588, C. 1930 II, 2702
- 52) L.HORNER u.E.WINKELMANN, Angew.Chem.71(1959) 349
- 53) J.KLAWITTER, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin,
1965
- 54) A.ETIENNE, A.LE BERRE u. J.-J.BRUN, Bull.Soc.Chim.
France 1966, 2913
- 55) G.MANECKE u.W.STORCK, Chem.Ber. 94 (1961) 3239
- 56) B.A.DOLGOPLOSK u.D.SH.KOROTKINA, Zhur.Obshchei
Khim. 27 (1957) 2546; C.A. 52, 7218 i
- 57) FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. H.CORTE u. A.MEYER)
Dtsch.Bundes-Pat. 1 045 102 (1957); C.A. 55,
1969 a;
PERMUTIT COMPANY LTD. (Erf.J.MILLAR) Engl.Pat.
849 122 (1958); C.A. 55, 12705 e
FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. H.CORTE, E.MEYER,
H.SEIFERT) Dtsch.Bundes-Pat. 1 113 570 (1957);
C.A.56, 6173 h

- 58) F.H.WINSLOW u. W.MATREGAN, Ind.Engng.Chem. 43 (1951)
1108
R.WILEY u.J.M.SCHMITT, J.Polymer Sci.22 (1958) 27
- 59) E.TROMMSDORFF, Makromol.Chem. 13 (1954) 80
- 60) siehe (37), Bd. XIV/1, S. 411
- 61) S.FISHER u. R.KUNIN, Analyt.Chem. 27(1955) 1191
- 62) G.KORTÜM, "Lehrbuch der Elektrochemie", 2.Aufl.,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1957,
S.262 - 263
- 63) G.MANECKE, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.phys.Chem.
58 (1954) 369
- 64) G.MANECKE, "Redoxharze" in Houben-Weyl, "Methoden der
organischen Chemie", Bd. I/1, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart, 1958, S.601 - 617
- 65) WEYGAND-HILGETAG, "Organisch-Chemische Experimentier-
kunst", 3.Aufl., Johann Ambrosius Verlag,
Leipzig, 1964, S.390
- 66) Freundlicherweise von der Firma Gebr. GIULINI,
Ludwigshafen(Rhein), zur Verfügung gestellt
- 67) A.A.BALADIN, L.K.FREIDLIN, V.S.ROZINA, P.Z.SOROKIN
u.G.A.VOROSHILOV, Zhur.Priklad.Khim 33 (1960)
1893; C.A.55, 492 e
- 68) Freundlicherweise von der Fa. BADISCHE ANILIN- &
SODAFABRIK AG, Ludwigshafen (Rhein), zur
Verfügung gestellt
- 69) M.CLARK, "Oxidation-Reduction Potentials", Williams &
Wilkins Comp., Baltimore, 1960, S.297

L e b e n s l a u f

Am 7. November 1936 wurde ich, Klaus Creutzburg, als Sohn des Bau-Ingenieurs Rudolf Creutzburg und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Koschorrek, in Berlin-Charlottenburg geboren.

Ende 1943 wurde ich - bedingt durch die Kriegsereignisse - in Passenheim, Ostpreußen, eingeschult. 1945 besuchte ich die Grundschule in Bergholz-Rehbrücke in der Nähe von Potsdam, 1946/47 die 5. Volksschule in Berlin-Charlottenburg. Ab August 1947 ging ich in die Gottfried-Keller-Schule im gleichen Stadtbezirk und bestand dort 1956 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1956 wurde ich an der Freien Universität Berlin für die Fachrichtung Chemie immatrikuliert. Die Vorprüfung zur Diplomprüfung für Chemiker legte ich 1958 ab, und 1962 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof.Dr.W. Broser an. Im Juli 1962 begann ich mit der Arbeit zur vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. G. Manecke. Seit April 1965 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

